JAN 28

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

GEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD und J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

175. BAND HEFT 4/2 DEZEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 24.00

Printed in Germany

Z. phys. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Werner Kuhn, Gestalt und dielektrischen Verhalten fadenförmiger Zellteilchen in Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 35) . 1

Y. Björnståhl, Untersuchungen über die Extinktion von anisotropen Flüssigkeiten im Magnetfeld. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 8. 35) . 17

A. Stern und *H. Melwig*, Zur Fluorescenz der Porphyrine. (Eingegangen am 4. 10. 35) 36

F. Halla, Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus $A(s)+B(s)=AB(s)$ und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 35) 49

Konstanty Hrynakowski und *Marja Sanni*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen unkongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten. III. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 9. 35) 63

Gustaf Holst, Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. II. Die Untersuchung eines gekoppelten Redoxgleichgewichtes durch photoelektrische Lichtextinktionsmessung. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 9. 35) 99

M. v. Stackelberg, *H. Schnarrenberg*, *R. Paulus* und *K. F. Spiess*, Untersuchungen am Aluminiumcarbid Al_4C_3 und Aluminiumcarbonitrid Al_4C_3N. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 35) 127

M. v. Stackelberg und *K. F. Spiess*, Die Struktur des Aluminiumcarbonitrids Al_4C_3N. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 35) . . . 140

Paul Günther, *R. Meyer* und *F. Müller-Skjold*, Zur Thermochemie der Stickstoffwasserstoffsäure. (Eingegangen am 8. 11. 35) 154

Bücherschau.

v. Zeerleder, A., Technologie des Aluminiums und seiner Legierungen. 2. Aufl. . . . 170
Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. 170
Schwaibe, H., Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung 171
Haas, A., Die Umwandlungen der chemischen Elemente 172
Koerner-Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker 172
Schuster, F., Stadtgasentgiftung 173
Kobl, H., Dissoziation von Verbrennungsgasen und ihr Einfluß auf den Wirkungsgrad von Vergasermaschinen 173
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Neue Lieferungen 174
Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft 175
Debye, P., Kernphysik 176
Eucken, E., Neuzeitliche Kernphysik und künstliche Umwandlung der Elemente . . . 176

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ortwin Reis, Versuche zur alkoholischen Gärung in schwerem Wasser. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 11. 35.)

Lothar Meyer, Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen siedender Flüssigkeit und entstehendem Dampf durch thermische Analyse. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 35.)

Bozo Tezak, Untersuchungen über die Niederschlagstruktur. Der Einfluß von H-, Li-, Na- und Ka-Ionen auf die Peptisierbarkeit von Sekundärteilchen der $BaSO_4$-Fällungen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 35.)

Max Bodenstein, Der Mechanismus der Reaktionen von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. I. (Eingegangen am 25. 11. 35.)

Walther Kraut, Der Mechanismus der Reaktionen von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. II. Bildungsgeschwindigkeit und Gleichgewichte des Nitrosylbromids. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 11. 35.)

Gestalt und dielektrisches Verhalten fadenförmiger Zwitterionen in Lösungen.

Von

Werner Kuhn.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 35.)

Das mittlere Abstandsquadrat $\overline{r_h^2}$ der Enden fadenförmiger in Lösung befindlicher Zwitterionen wird unter Berücksichtigung der zwischen den entgegengesetzt geladenen Molekülenden wirkenden Anziehungskräfte statistisch berechnet.

Es ergibt sich eine wenig rascher als proportional der Kettengliederzahl Z erfolgende Zunahme von $\overline{r_h^2}$ mit wachsendem Z. Auch bei $Z=25$ beträgt die Abweichung des bei Berücksichtigung der Anziehung gefundenen mittleren Abstandquadrates von dem bei Vernachlässigung der Anziehung gefundenen Abstandsquadrate noch etwa 40%.

Es wird der Beitrag der in Lösung befindlichen Zwitterionen zur Polarisierung (Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante der Lösung) ermittelt. Der Beitrag der Zwitterionen zur Polarisierung (Moment pro Volumeneinheit) ist derselbe, ob neben der Drehung der Zwitterionen bei festgehaltenem Abstand der Enden auch noch die Kompressions-Dilatationswirkung des angelegten Feldes auf das Ion berücksichtigt wird oder nicht.

Der Umstand, dass auch bei Berücksichtigung der zwischen den entgegengesetzten Ladungen des Zwitterions wirkenden Anziehungskraft das mittlere Abstandquadrat $\overline{r_h^2}$ ungefähr linear mit der Kettengliederzahl Z anwächst, ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Feststellung, wonach dD/dc proportional Z ansteigt.

Aus dem Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors kann geschlossen werden, dass das innere Feld in wässeriger Lösung und im Falle von Aminosäuren wesentlich schwächer als $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ ist.

Im Anschluss an Betrachtungen über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen[1]) wurde vor einiger Zeit die Frage erörtert, inwiefern aus dielektrischen Messungen Schlüsse auf die Form von Zwitterionen insbesondere in wässerigen Lösungen gezogen werden können[2]).

[1]) Kuhn, W., Kolloid-Z. **68** (1934) 2 (im folgenden als loc. cit. I bezeichnet). Vgl. ebenso Guth, E. und Mark, H., Mh. Chem. **65** (1934) 93. [2]) Kuhn, W. und Martin, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1526 (im folgenden als loc. cit. II bezeichnet).

Es handelte sich im wesentlichen um die Diskussion der experimentellen Feststellung, dass die Beeinflussung der Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen durch Konzentration und Beschaffenheit von in Lösung gebrachten Zwitterionen (Aminosäuren) gekennzeichnet werden kann durch

$$\frac{dD}{dc} = k_1 Z, \tag{1}$$

wobei k_1 eine Konstante, c die Konzentration in Mol/Liter, D die Dielektrizitätskonstante und Z die Anzahl der zwischen die Aminogruppe und die *COOH*-Gruppe geschalteten Kettenglieder ist.

Eine Deutung der Beziehung (1) im Sinne einer Aussage über die Gestalt fadenförmiger Zwitterionen ergab sich auf Grund der DEBYEschen Theorie der Orientierungspolarisation. Ist nämlich $\overline{r^2}$ das mittlere Quadrat des Abstandes, um welchen die Stelle der positiven Ladung von der Stelle der negativen Ladung des Ions entfernt liegt, ε die elektrische Elementarladung, so ist auf Grund dieser Definition der Mittelwert des Quadrates des permanenten Dipolmomentes gleich

$$\overline{\mu^2} = \varepsilon^2 \overline{r^2} \tag{2}$$

und diese Grösse steht, wie in einfachster Weise auf Grund der Theorie der Orientierungspolarisation folgt (siehe loc. cit. II), mit dD/dc in der Beziehung:

$$\frac{dD}{dc} = 4\pi Q \frac{N_L}{1000}\left[\frac{\overline{\mu^2}}{3kT} + \alpha_{A,0} - \alpha_W \frac{M}{18 \cdot \varrho}\right]. \tag{3}$$

Es bedeutet darin N_L die LOSCHMIDTsche Zahl pro Mol, $\alpha_{A,0}$ die Elektronenpolarisierbarkeit des Aminosäuremoleküls, α_W die Polarisierbarkeit des Wassermoleküls im kondensierten Zustande (Orientierungspolarisation mitgerechnet), M das Molekulargewicht der Aminosäure und ϱ deren Dichte.

Da sowohl $\alpha_{A,0}$ wie M für grosse Ketten direkt proportional Z gesetzt werden können, konnte man $\alpha_{A,0} - \alpha_W \frac{M}{18\,\varrho}$ ebenfalls ungefähr proportional Z, also etwa gleich

$$\alpha_{A,0} - \alpha_W \frac{M}{18 \cdot \varrho} = k_2 Z \tag{3a}$$

setzen.

Der in (3) vorkommende Faktor Q hängt vom inneren Felde, d. h. von der Beeinflussung eines hervorgehobenen Teilchens durch die umgebenden Teilchen ab. Wenn man die durch die Dipolassoziation hervorgebrachte Ordnung der umgebenden Teilchen hinsichtlich

eines hervorgehobenen Teilchens vernachlässigt, so wird der Faktor

$$Q = \left(\frac{D+2}{3}\right)^2. \tag{3b}$$

Für assoziierende Lösungsmittel, insbesondere für Wasser, wird Q einen anderen als den in (3b) angegebenen Wert besitzen, und es sind daher auch grobe Abschätzungen von μ aus dD/dc auf alle Fälle bedenklich. Für den Vergleich homologer Verbindungen kann immerhin angenommen werden, dass Q eine Konstante ist, d. h. dass dieser Faktor nicht oder nur wenig von der Kettengliederzahl Z der zu untersuchenden Verbindung abhängt.

Bei der Annahme, dass Q eine (unter Umständen von der in (3b) bezeichneten Grösse ganz verschiedene aber) konstante Grösse ist, ergibt sich aus der experimentellen Feststellung (1) zusammen mit (3) und (3a):

$$\frac{4\pi}{3kT}\frac{N_L}{1000}Q\overline{\mu^2} = k_1 Z - \frac{4\pi Q N_L}{1000}k_2 Z = k_3 Z, \tag{3c}$$

oder

$$\mu \sim \sqrt{Z}; \qquad \overline{\mu^2} = \varepsilon^2 \overline{r^2} \sim Z. \tag{4}$$

Das Ergebnis, dass das Dipolmoment eines Zwitterions nicht linear, sondern nur mit der Quadratwurzel der Kettengliederzahl Z zunimmt, findet sich, wie loc. cit. II betont wurde, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis statistischer Betrachtungen über die durchschnittliche Gestalt fadenförmiger Moleküle. In der statistischen Betrachtung (loc. cit. I) hatte sich nämlich ergeben, dass das Quadrat des mittleren Abstandes von Anfang und Ende einer Z-gliedrigen Kette gleich ist:

$$\overline{r^2} = Z \cdot l^2 [f(\beta)]^2 \sim Z. \tag{5a}$$

Dieser Ausdruck hatte sich ergeben aus einer allgemeineren Beziehung, wonach die Anzahl von Z-gliedrigen Fadenmolekülen pro Kubikzentimeter, für welche der Abstand von Anfang und Ende zwischen den Werten r und $r+dr$ eingeschlossen ist, gefunden wird aus

$$dN_{r,r+dr} = N W_r dr = N \cdot 3 \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{r^2}{[l^2 Z f^2(\beta)]^{3/2}} e^{-3r^2/2Zl^2[f(\beta)]^2} dr, \tag{5}$$

wo N die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter ist und

$$[f(\beta)] = \sqrt{\frac{1+\cos\beta}{1-\cos\beta}}, \tag{5b}$$

β gleich 180° minus Valenzwinkel, l der Abstand eines Kettengliedes vom nächsten. Die Beziehungen gelten weiter unter der Annahme freier Drehbarkeit der einzelnen Valenzen. Ausserdem ist die Raumerfüllung durch die einzelnen Kettenglieder vernachlässigt, und es ist die An-

nahme gemacht, dass eine Anziehung oder Abstossung zwischen einzelnen Kettengliedern nicht stattfindet. Eine nicht völlig freie Drehbarkeit und die Raumerfüllung durch die einzelnen Kettenglieder lassen sich durch Einführung weiterer Korrekturglieder berücksichtigen.

Man erkennt nun aus dem Vergleich von (4) mit (5a), dass tatsächlich sowohl auf Grund der experimentellen Feststellung (1) zusammen mit der Theorie der Orientierungspolarisation wie auf Grund der statistischen Betrachtung übereinstimmend

$$\overline{\mu^2} \sim \overline{r^2} \sim Z$$

folgt, dass also die statistische Berechnung mit dem Ergebnisse der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante an Lösungen in Übereinstimmung ist. Diese Übereinstimmung ist jedoch insofern nicht ganz befriedigend, als bei der bisherigen theoretischen Berechnung (loc. cit. I) die Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Enden des Zwitterions vernachlässigt ist. Die nachfolgenden Überlegungen sollen diesen Mangel beheben, und es wird sich zeigen, dass zwar starke Änderungen des Betrages des Abstandes $\bar{r}$ in Frage kommen, dass aber die Proportionalität der Grösse $\bar{r}$ mit $\sqrt{Z}$ für die in Frage kommenden Kettengliederzahlen als grobe Näherung erhalten bleibt.

Das Problem der (theoretischen) Bestimmung von dD/dc wird im wesentlichen auf die Berechnung von $\bar{r}_B^2$ führen, d. h. auf die Berechnung des mittleren Quadrates des Abstandes von Molekülanfang und Ende in Lösung für den Fall des Fehlens eines äusseren Feldes, aber bei Berücksichtigung der zwischen Molekülanfang und Ende wirkenden Anziehungskraft. Es soll daher diese Berechnung vorangestellt werden.

Die Berücksichtigung der zwischen den Molekülenden bestehenden Anziehung hat dadurch zu erfolgen, dass die Verschiedenheit der den einzelnen Abständen entsprechenden Energie $\left(\frac{-\varepsilon^2}{Dr}\right)$ durch Hinzufügung des BOLTZMANNschen Faktors $e^{\frac{\varepsilon^2}{DkTr}}$ in (5) berücksichtigt wird. Da der in (5) vor dem Exponentialausdruck stehende Faktor durch die Bedingung

$$\int_{r=r_0}^{\infty} W_r \, dr = 1$$

bestimmt ist, macht die Hinzufügung des Faktors $e^{\frac{\varepsilon^2}{DkTr}}$ auch eine Neubestimmung jenes Zahlenfaktors notwendig. Für die Bestimmung von $\overline{r_B^2}$ ist diese Berechnung nicht notwendig, weil sich der konstante Faktor bei der Quotientenbildung weghebt:

$$\overline{r_B^2} = \frac{\int_{r_0}^{\infty} r^2 W_r \, dr}{\int_{r_0}^{\infty} W_r \, dr}. \tag{6}$$

Gemäss dem Gesagten hat die Grösse W_r in (6) die Form

$$W_r = A\, e^{+\varepsilon^2/DkTr}\, e^{-3r^2/2Z l^2 [f(\beta)]^2 \cdot r^2}. \tag{7}$$

Wegen des in (7) zuerst stehenden Exponentialfaktors wird W_r für kleine Werte von r sehr gross. (Starke Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen.) Es ist aus diesem Grunde die untere Grenze des Integrals in (6) nicht gleich Null, sondern gleich r_0 gesetzt, wo r_0 den kleinsten Abstand bedeutet, auf den die entgegengesetzten Ladungen sich einander nähern können. Hierdurch haben wir insgesamt:

$$\overline{r_B^2} = \frac{\int_{r_0}^{\infty} e^{\varepsilon^2/rDkT} e^{-3r^2/2Zl^2[f(\beta)]^2 \cdot r^4} dr}{\int_{r_0}^{\infty} e^{\varepsilon^2/rDkT} e^{-3r^2/2Zl^2[f(\beta)]^2 \cdot r^2} dr}. \tag{8}$$

Die Berechnung des Integrals (8) ist ziemlich mühsam. Mit den Bezeichnungen

$$a = \sqrt{(2/3)}\, l \sqrt{Z} \cdot [f(\beta)], \tag{9}$$

$$x_0 = r_0/a, \tag{10}$$

$$p = \frac{\varepsilon^2}{DkT} \frac{1}{a} \tag{11}$$

erhalten wir:

$$\overline{r_B^2} = a^2 \cdot \frac{e^{-x_0^2} G_1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}[1 - F(x_0)] G_2 - \frac{Ei(-x_0^2)}{2} G_3}{e^{-x_0^2} H_1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}[1 - F(x_0)] H_2 - \frac{Ei(-x_0^2)}{2} H_3}, \tag{12}$$

wo:

$$\left.\begin{aligned} G_1 = {} & \frac{x_0^3}{2} + \frac{3 \cdot 1}{2 \cdot 2} x_0 + p\left[\frac{x_0^2}{2} + \frac{1}{2}\right] + p^2 \frac{1}{2!} \frac{x_0}{2} + \frac{p^3}{3!} \frac{1}{2} + \frac{p^4}{4!} \cdot 0 + \frac{p^5}{5!} \cdot 0 \\ & + \frac{p^6}{6!} \frac{1}{x_0} + \frac{p^7}{7!} \frac{1}{2x_0^2} + \frac{p^8}{8!}\left[\frac{1}{3x_0^3} - \frac{2}{3x_0}\right] + \frac{p^9}{9!}\left[\frac{1}{4x_0^4} - \frac{2}{4} \frac{1}{2x_0^2}\right] \\ & + \frac{p^{10}}{10!}\left[\frac{1}{5x_0^5} - \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{3x_0^3} + \frac{2}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{x_0}\right] + \frac{p^{11}}{11!}\left[\frac{1}{6x_0^6} - \frac{2}{6} \cdot \frac{1}{4x_0^4} + \frac{2}{6} \cdot \frac{2}{4} \cdot \frac{1}{2x_0^2}\right] \\ & + \frac{p^{12}}{12!}\left[\frac{1}{7x_0^7} - \frac{2}{7} \frac{1}{5x_0^5} + \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{3x_0^3} - \frac{2}{7} \cdot \frac{2}{5} \cdot \frac{2}{3} \frac{1}{x_0}\right] + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

$$G_2 = \frac{3\cdot 1}{2\cdot 2} + \frac{p^2}{2!}\frac{1}{2} + \frac{p^4}{4!}\cdot 1 - \frac{p^6}{6!}\cdot 2 + \frac{p^8}{8!}\frac{2\cdot 2}{3\cdot 1} - \frac{p^{10}}{10!}\frac{2\cdot 2\cdot 2}{5\cdot 3\cdot 1} + \frac{p^{12}}{12!}\frac{2\cdot 2\cdot 2\cdot 2}{7\cdot 5\cdot 3\cdot 1} - + \cdots \quad (12\,b)$$

$$G_3 = \frac{p^5}{5!} - \frac{p^7}{7!} + \frac{p^9}{9!}\frac{1}{2!} - \frac{p^{11}}{11!}\frac{1}{3!} + \frac{p^{13}}{13!}\frac{1}{4!} - + \cdots \quad (12\,c)$$

$$H_1 = \frac{1}{2}x_0 + p\cdot\frac{1}{2} + \frac{p^2}{2!}\cdot 0 + \frac{p^3}{3!}\cdot 0 + \frac{p^4}{4!}\frac{1}{x_0} + \frac{p^5}{5!}\frac{1}{2x_0^2} + \frac{p^6}{6!}\left[\frac{1}{3x_0^3} - \frac{2}{3x_0}\right] + \frac{p^7}{7!}\left[\frac{1}{4x_0^4} - \frac{2}{4}\frac{1}{2x_0^2}\right] + \frac{p^8}{8!}\left[\frac{1}{5x_0^5} - \frac{2}{5}\cdot\frac{1}{3x_0^3} + \frac{2}{5}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{x_0}\right] + \frac{p^9}{9!}\left[\frac{1}{6x_0^6} - \frac{2}{6}\cdot\frac{1}{4x_0^4} + \frac{2}{6}\cdot\frac{2}{4}\cdot\frac{1}{2x_0^2}\right] + \frac{p^{10}}{10!}\left[\frac{1}{7x_0^7} - \frac{2}{7}\frac{1}{5x_0^5} + \frac{2}{7}\cdot\frac{2}{5}\cdot\frac{1}{3x_0^3} - \frac{2}{7}\cdot\frac{2}{5}\cdot\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{x_0}\right] + \cdots \quad (12\,d)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} + \frac{r^2}{2!} - \frac{p^4}{4!}\cdot 2 + \frac{p^6}{6!}\frac{2\cdot 2}{3\cdot 1} - \frac{p^8}{8!}\frac{2\cdot 2\cdot 2}{5\cdot 3\cdot 1} + \frac{p^{10}}{10!}\frac{2\cdot 2\cdot 2\cdot 2}{7\cdot 5\cdot 3\cdot 1} - \frac{p^{12}}{12!}\frac{2\cdot 2\cdot 2\cdot 2\cdot 2}{9\cdot 7\cdot 5\cdot 3\cdot 1} + - \cdots \quad (12\,e)$$

$$H_3 = \frac{p^3}{3!} - \frac{p^5}{5!} + \frac{p^7}{7!}\cdot\frac{1}{2!} - \frac{p^9}{9!}\frac{1}{3!} + \frac{p^{11}}{11!}\frac{1}{4!} - \frac{p^{13}}{13!}\frac{1}{5!} + - \cdots \quad (12\,f)$$

$$F(x_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x_0} e^{-x^2}\,dx \quad (12\,g)$$

$$Ei(-x_0^2) = 2\int_\infty^{x_0}\frac{e^{-x^2}}{x}\,dx = \int_\infty^{x_0^2}\frac{e^{-t}}{t}\,dt \quad (12\,h)$$

bedeutet.

Zahlentabellen für die Grössen $F(x_0)$ und $Ei(-x_0^2)$ finden sich z. B. bei JANKE und EMDE, Funktionentafeln.

Eine numerische Auswertung wurde, um ein Bild vom tatsächlichen Verlaufe der Funktion Gleichung (12) zu erhalten, numerisch ausgewertet für den Fall $r_0 = l = 1{\cdot}5\cdot 10^{-8}$ cm; $[f(\beta)] = \sqrt{2}$. Das entspricht ungefähr den Verhältnissen, wie sie bei aliphatischen Kohlenstoffketten vorliegen.

Es ist bei diesen Annahmen $x_0 = \frac{0{\cdot}87}{\sqrt{Z}}$; $p = \frac{4{\cdot}0}{\sqrt{Z}}$ [1] $\cdot\ \overline{r_B^2}$ hängt nach diesen Festlegungen ausschliesslich von der Zahl Z der die Kette aufbauenden Bindungen ab. Diese Zahl ist bei Aminosäuren gleich der um zwei vergrösserten Anzahl der zwischen NH_2 und $COOH$ ge-

[1]) Es ist $D = 80$, $T = 300°$ abs. gesetzt.

schalteten CH_2-Gruppen. Das Ergebnis der Berechnung ist in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 veranschaulicht.

Tabelle 1.

Z =	3	4	5	7	9	12	16	25
$\overline{r_B^2}$ =	3·88	5·54	7·3	11·6	16·4	24·5	38·2	69
$\frac{3}{2}a^2$ =	13·5	18·0	22·5	31·5	40·5	54	72	112·5

Die in der letzten Zeile der Tabelle angegebene Grösse $a^2 \cdot 3/2$ gibt das mittlere Abstandsquadrat an, welches man [gemäss Gleichung (5a) und (9)] bei Vernachlässigung der zwischen den Molekülenden vorhandenen Anziehung erhalten würde. Für sehr grosse Kettengliederzahlen Z geht $3/2\, a^2 = \overline{r^2}$ in $\overline{r_B^2}$ über[1]), indem dann der Abstand

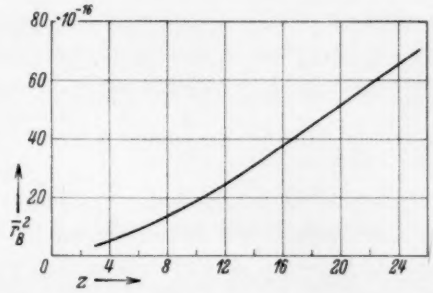


Fig. 1. Mittleres Quadrat des Abstandes von Anfang und Endpunkt von Zwitterionen mit Z-gliedriger Kette (Z = Zahl der zwischen die entgegengesetzten Ladungen gelegten einzelnen Bindungen; die Länge des einzelnen Kettengliedes ist gleich 1·5 Å, der Valenzwinkel gleich 109° angenommen).

der Kettenenden für den grössten Teil der denkbaren Konstellationen so gross wird, dass die Energie ε^2/rD gegenüber kT vernachlässigbar wird. Die Angleichung von $\overline{r_B^2}$ an $\overline{r^2}$ ist indessen auch für Kettengliederzahlen von der Grösse $Z = 25$ erst mit einer Genauigkeit von etwa 40% erreicht. Für kleinere Gliederzahlen Z sind die Abweichungen grösser, für die niedrigsten Gliederzahlen sogar sehr gross. Die Angleichung von $\overline{r_B^2}$ an $\overline{r^2}$ erfolgt langsam und so, dass der Zusammenhang von $\overline{r_B^2}$ mit Z auch für die niedrigsten Glieder von einem linearen Verlaufe kaum zu unterscheiden ist (vgl. Fig. 1) und dass

[1]) $\overline{r^2}$ ist das Abstandsquadrat, welches bei Nichtberücksichtigung oder Fehlen einer Anziehung der Zwitterionenenden erhalten würde (vgl. Gleichung (9) und (5a)).

die Feststellung einer Abweichung im einen oder anderen Sinne sowohl eine grosse experimentelle Genauigkeit wie eine beträchtliche Genauigkeit der gemachten theoretischen Annahmen voraussetzen würde.

Verhalten im elektrischen Felde.

Um das Verhalten im elektrischen Felde zu beschreiben, nehmen wir an, dass eine elektrische Feldkraft $\mathfrak{E}$ in der z-Richtung wirksam ist. Der Anfangspunkt, etwa die NH_2-Gruppe, der Dipolmoleküle sei je in den Anfangspunkt des Koordinatensystems gelegt. Wenn die Wahrscheinlichkeit für die Lage des Molekülendpunktes angegeben werden soll, so ist jetzt zu berücksichtigen, dass die dem Endpunkte zukommende Energie nicht nur vom Abstande r, sondern, des angelegten elektrischen Feldes wegen, auch speziell von der z-Koordinate des Endpunktes abhängt. Wenn Polarkoordinaten r, ϑ, φ für die Definition der Lage des Endpunktes des Zwitterions eingeführt werden, so ist die einer bestimmten Lage zukommende Energie gleich

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{r \cdot D} + \varepsilon r \cos\vartheta \cdot \mathfrak{E}. \tag{13}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Endpunkt des Zwitterions (*COOH*-Gruppe) Koordinatenwerte zwischen r und $r+dr$, ϑ zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ und φ zwischen φ und $\varphi+d\varphi$ erhält, wird infolgedessen anstatt (5):

$$W_{r,\vartheta,\varphi,} \cdot dr d\vartheta d\varphi = A' e^{-r^2/a^2} e^{p \cdot a/r} e^{r\cos\vartheta/b} \cdot r^2 \sin\vartheta \, dr d\varphi d\vartheta,$$

wo A' eine Konstante bedeutet, a und p gleich den in (9) und (11) definierten Grössen sind und wo

$$b = \frac{kT}{\varepsilon \mathfrak{E}} \tag{13a}$$

ist.

Da φ in dem Ausdrucke für die potentielle Energie U nicht vorkommt, kann der vorstehende Ausdruck sofort nach φ integriert werden. Wir erhalten dann als Wahrscheinlichkeit dafür, dass r zwischen r und $r+dr$, ϑ zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ liegt:

$$W_{r,\vartheta} \cdot dr \cdot d\vartheta = A \cdot e^{-r^2/a^2} e^{p \cdot a/r} e^{r\cos\vartheta/b} r^2 \sin\vartheta \, dr \cdot d\vartheta, \tag{14}$$

wo A eine neue Konstante bedeutet. Der Beitrag dieser Moleküle zu dem in die z-Richtung weisenden elektrischen Moment ist je gleich $\mathfrak{m}_z(r,\vartheta) = \varepsilon \cdot r \cdot \cos\vartheta$, so dass, wenn insgesamt N-Zwitterionen pro Kubikzentimeter enthalten sind, der Beitrag derjenigen Moleküle,

deren Endpunkt zwischen r und $r+dr$, ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ liegt, zur elektrischen Polarisation gleich wird

$$\mathfrak{m}_z(r,\vartheta)N\cdot W_{r,\vartheta}\cdot dr d\vartheta = NA\cdot\varepsilon e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}e^{r\cos\vartheta/b}\sin\vartheta\cos\vartheta r^3\,dr d\vartheta$$

und somit der Gesamtbeitrag der Zwitterionen zum elektrischen Moment pro Volumeneinheit:

$$\Delta\mathfrak{P} = N\overline{\mathfrak{m}}_z = N\varepsilon\frac{\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}e^{r\cos\vartheta/b}\sin\vartheta\cos\vartheta r^3\,dr\,d\vartheta}{\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}e^{r\cos\vartheta/b}\sin\vartheta\, r^2\,dr\,d\vartheta}\cdot \quad (15)$$

Für die Ausführung der in (15) angegebenen Integration ist es wieder zweckmässig, den dort vorkommenden Faktor $e^{\frac{r\cos\vartheta\cdot\varepsilon\mathfrak{E}}{kT}}$ in eine Reihe zu entwickeln, wobei $\varepsilon\mathfrak{E}r\cos\vartheta/kT$ als kleine Grösse betrachtet werden kann. Bei der Integration des Zählers ist das erste bei der Integration nach ϑ nicht verschwindende Glied gleich

$$N\frac{\varepsilon^2\mathfrak{E}}{kT}\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}r^4\sin\vartheta\cos^2\vartheta\,d\vartheta\,dr. \quad (16)$$

Im Nenner ist das erste nach der Reihenentwicklung des Faktors $e^{\frac{r\cos\vartheta\cdot\varepsilon\mathfrak{E}}{kT}}$ und der nachfolgenden Integration nicht verschwindende Glied gleich

$$\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}\sin\vartheta\, r^2\,dr d\vartheta\,, \quad (17)$$

so dass $\overline{\mathfrak{m}}_z$ annäherungsweise wird:

$$\overline{\mathfrak{m}}_z = \frac{\varepsilon^2\mathfrak{E}}{kT}\frac{\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}r^4\sin\vartheta\cos^2\vartheta\,d\vartheta\,dr}{\int_{r=r_0}^{\infty}\int_{\vartheta=0}^{\pi} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\cdot dr}\cdot \quad (18)$$

Sowohl im Zähler wie im Nenner ist dabei $(\varepsilon\mathfrak{E}/kT)^2$ gegen 1 vernachlässigt.

Die Integration (18) lässt sich bezüglich ϑ sofort ausführen und ergibt:

$$\overline{\mathfrak{m}}_z = \frac{1}{3}\frac{\varepsilon^2\mathfrak{E}}{kT}\frac{\int_{r=r_0}^{\infty} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}r^4\,dr}{\int_{r=r_0}^{\infty} e^{-r^2/a^2}e^{p\cdot a/r}r^2\,dr}\cdot \quad (19)$$

Man bemerkt jetzt durch Vergleich mit (8) und Berücksichtigung von (9) bis (11), dass die Beziehung (15) auf Grund von (19) auch geschrieben werden kann:

$$\Delta \mathfrak{P} = N \overline{\mathfrak{m}}_z = N \frac{1}{3} \frac{\varepsilon^2 \mathfrak{E}}{kT} \overline{r_B^2}; \quad \overline{\mathfrak{m}}_z = \frac{1}{3} \frac{\overline{\mu_B^2} \mathfrak{E}}{kT}, \text{ [1]} \tag{20}$$

wobei $\overline{r_B^2}$ nach (8) der Mittelwert des Quadrates des Abstandes von Molekülanfang und Ende bedeutet, welcher bei Abwesenheit eines äusseren elektrischen Feldes aber bei Berücksichtigung der elektrostatischen Anziehung der Zwitterionenenden beobachtet wird.

Dies gibt zu der folgenden Bemerkung Anlass: Wenn man sich die Zwitterionen so, wie sie bei Abwesenheit eines äusseren elektrischen Feldes in der Lösung vorliegen, plötzlich erstarrt denkt, so dass sie ausserstande gesetzt werden, ihre Form, insbesondere die Grösse des Abstandes zwischen Molekülanfang und Ende, zu verändern, und wenn man auf die so entstehende Lösung starrer Dipole, von denen je N_i ein Moment $\mu_i = r_i \cdot \varepsilon$ besitzen werden, ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$ einwirken lässt, so erhält man gemäss der DEBYEschen Theorie der Orientierung starrer Dipole eine durch das elektrische Feld bedingte Orientierungspolarisation von der Grösse:

$$\Delta \mathfrak{P} = \sum \frac{1}{3} \frac{N_i \mu_i^2 \mathfrak{E}}{kT},$$

was wegen $\mu_i = r_i \cdot \varepsilon$ umgeformt werden kann in

$$N \frac{\varepsilon^2 \mathfrak{E}}{3kT} \frac{\sum r_i^2 N_i}{N} = N \frac{\varepsilon^2 \mathfrak{E}}{3kT} \overline{r_B^2},$$

also in eine Beziehung, welche identisch ist mit dem Ausdrucke (20).

Die Orientierungspolarisation, welche durch Anlegen eines Feldes an eine die Zwitterionen enthaltende Lösung hervorgerufen wird, ist also dieselbe, ob man sich vorstellt, dass die Zwitterionen sich in der Lösung einzeln wie starre Dipole von unveränderlichem Abstande, die sich nur drehen können, verhalten, oder ob man, wie es der Wirklichkeit entspricht und der Berechnung zugrunde gelegt wurde, annimmt, dass die Zwitterionen ausserdem unter der Wirkung des zusätzlichen Feldes sich strecken oder zusammenziehen können. Das Ergebnis ist deswegen merkwürdig, weil man geneigt sein möchte, anzunehmen, dass der reinen Orientierungspolarisation sich eine Kontraktions- und

[1] Es ist $\overline{\mu_B^2} = \varepsilon^2 \cdot \overline{r_B^2}$ gesetzt.

Dilationspolarisation überlagern würde, indem die Dipole nicht nur orientiert, sondern auch in Richtung des Feldes komprimiert bzw. dilatiert würden.

Der scheinbare Widerspruch findet wohl darin seine Aufklärung, dass der durch den Orientierungsvorgang im Felde hervorgerufene Zustand an sich in der betrachteten Näherung identisch ist mit dem durch reine Kontraktionsdilatation (bei vernachlässigter Drehung der Teilchen) hervorgerufenen Zustande. Sowohl die Orientierung wie die Kontraktionsdilatation hat nämlich zur Folge, dass die mittlere Lage des positiv geladenen Molekülendes gegenüber der Lage des negativ geladenen Molekülendes in der Feldrichtung verschoben ist. Würde man sich die Moleküle zunächst als starr und ihre Orientierung im Felde als hergestellt denken und würde man hierauf die Kontraktiondilatation freigeben, ohne aber dabei die unmittelbare Feldwirkung auf den Kontraktions-Dilatationsvorgang zu berücksichtigen, so würde das durch die Orientierung erzwungene elektrische Moment in der z-Richtung durch den Kontraktions-Dilatationsvorgang teilweise zerstört. Diese Zerstörung der Verlagerung tritt in Wirklichkeit nicht ein, weil die Feldwirkung auch auf den Kontraktions-Dilatationsvorgang wirkt in solcher Weise, dass der durch die Orientierung hervorgerufene Zustand auch hinsichtlich des durch das Feld beeinflussten Kontraktions-Dilatationsvorganges einen Gleichgewichtszustand darstellt. Erst bei Berücksichtigung höherer Näherungen würde sich ein Unterschied der reinen Orientierungspolarisation von der Kontraktions-Dilatationspolarisation ergeben.

Da [gemäss Gleichung (3) und (20)] $dD/dc \sim \mathfrak{m}_z \sim \bar{\mu}^2$ ist, so ergibt sich aus (20), dass dD/dc proportional $\bar{r}_B^3$ sein und demnach von der Kettengliederzahl Z in derselben Weise abhängen muss, wie das in Gleichung (12) berechnete mittlere Abstandsquadrat, welches sich auf den feldlosen Zustand bezogen hatte. dD/dc müsste also in Abhängigkeit von der Gliederzahl Z der verwendeten Aminosäure den in Fig. 1 für $\bar{r}_B^3$ gefundenen Verlauf aufweisen.

Experimentell ist ja tatsächlich für dD/dc in Abhängigkeit von Z ein geradliniger Verlauf gefunden worden. Es kann also auch bei Berücksichtigung der elektrostatischen Anziehung der Enden der Zwitterionen eine Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen festgestellt werden.

Selbstverständlich muss man sich darüber klar sein, dass die für die Berechnung der Form der Zwitterionen gemachten Annahmen

nur Annäherungen sein können: Die Dielektrizitätskonstante des zwischen den Enden des Zwitterionenmoleküls befindlichen Mediums wurde gleich der des Wassers gesetzt. In Wirklichkeit wird die Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums kleiner sein, indem ein Teil des Raumes durch die das Zwitterion aufbauende C-Atomkette erfüllt ist und indem auch in dem zwischen den Ionen liegenden Lösungsmittel Sättigungserscheinungen auftreten werden. Die Wirkung einer Verminderung der Dielektrizitätskonstante würde eine Verstärkung der Anziehung der entgegengesetzten Ladungen bedeuten und damit eine Herabsetzung von r_B^2. Diesem den Wert von r_B^2 vermindernden Einfluss wirkt entgegen die Raumerfüllung der die Zwitterionenenden verbindenden C-Atomkette, und es wird schwierig sein, diese gegeneinander wirkenden zusätzlichen Einflüsse gegeneinander genau abzuwägen. Die Tatsache, dass die Einflüsse einander entgegenwirken, dürfte aber zur Folge haben, dass die Vernachlässigung weniger schwer ins Gewicht fällt, und man wird daher die im vorigen festgestellte angenäherte Übereinstimmung zwischen Berechnung und experimentellem Befunde als eine Bestätigung der der Berechnung zugrunde gelegten Annahmen, insbesondere der Annahme einer nicht geradlinigen Struktur der fadenförmigen Zwitterionen, betrachten. Bei geradliniger Struktur der Ketten müsste ja $dD/dc \sim Z^2$ sein, was der eingangs erwähnten experimentellen Feststellung widersprechen würde.

Man kann, wenn man die im obigen durchgeführte Berechnung von r_B^2 als im wesentlichen richtig ansieht, das Ergebnis dazu benutzen, um auf Grund des experimentell festgestellten Zahlenwertes von dD/dc den Zahlenwert des in (3) vorkommenden, vom inneren Felde abhängigen Faktors Q zu bestimmen. Der numerische Wert von dD/dc ist für Hexaglycylglycin, also für $Z = 21$, gleich 234 gefunden worden. Für diesen Wert von Z entnimmt man aus Kurve 1, dass $r_B^2 = 55 \cdot 10^{-16}$, also $\mu = 35{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ sein würde. Durch Einsetzen in (3) würde daraus folgen, dass $Q = 3{\cdot}1$ ist. Wenn das innere Feld unter Vernachlässigung von Orientierungserscheinungen zwischen den gelösten Stoffen und dem Lösungsmittel gleich $\mathfrak{P}\, 4\pi/3$ gesetzt würde, hätte man $Q = \left(\frac{D+2}{3}\right)^2 = 710$ finden müssen.

Man erkennt, dass ein sehr grosser Unterschied besteht zwischen dem zusammen aus der Statistik und dem Experimente (dD/dc) folgenden Werte von $Q = 3{\cdot}1$ einerseits und dem bei Vernachlässigung

der Dipolassoziation zu erwartenden Zahlenwerte von 710 andererseits. Man sieht, dass auf Grund des erhaltenen Ergebnisses diejenigen Autoren[1]) nahezu recht erhalten, welche in einer Weise, die wir früher (loc. cit.) als in hohem Masse willkürlich bezeichnet hatten, den Faktor Q anstatt gleich 710 gleich 1 gesetzt haben.

Qualitativ gesehen wäre die Erniedrigung des Zahlenwertes von Q in Übereinstimmung mit Betrachtungen, welche neuerdings von P. DEBYE[2]) zwecks Behandlung der Orientierungspolarisation in Flüssigkeiten angestellt wurden. Die Ansätze von DEBYE gehen darauf ninaus, dass das innere Feld wie früher gleich $\mathfrak{P}\, 4\,\pi/3$ gesetzt wird, dass aber quasielastische Gegenkräfte auftreten sollen, wenn das Molekül sich aus der einmal angenommenen Lage relativ zu den Nachbarmolekülen in anderer, bestimmter Richtung einstellen will, und dass somit diese Gegenkräfte eine Einstellung des Moleküls in die Feldrichtung erschweren. In Formel (3) käme dies dadurch zur Geltung, dass anstatt $\mu^2/3\,k\,T$ eine Grösse $\mu^2/3\,k\,T\cdot R$ zu setzen wäre, wobei R eine Funktion ist, die für fehlende zwischenmolekulare Kräfte den Wert 1, für zunehmende Kräfte kleinere Werte als 1 annimmt. Für flüssiges Wasser gibt DEBYE $R=0{\cdot}2$. Der Faktor Q könnte dann für den vorliegenden Bedarf (wo $\alpha_{A,0}-\alpha_W\frac{M}{18\cdot\varrho}$ gegen $\mu^2/3\,k\,T$ vernachlässigbar wird; vgl. loc. cit. II) gleich $R\cdot(D+2)^2/3^2$ gesetzt werden. Wegen $R<1$ würde Q tatsächlich kleiner als $(D+2)^2/3^2$ folgen. $R=0{\cdot}2$ würde allerdings den Faktor Q erst von 710 auf 140 erniedrigen und Q wäre immer noch 50mal zu gross.

Eine weitere Erniedrigung der Zahlenwerte von R und damit von Q würde im Rahmen der DEBYEschen Vorstellungen zu erreichen sein durch die Annahme, dass die Energie, welche notwendig ist, um ein Aminosäuremolekül um 90° in der Flüssigkeit bei Festhaltung der Nachbarmoleküle zu drehen, bedeutend grösser ist als die Energie, welche notwendig ist, um ein Wassermolekül unter denselben Bedingungen zu drehen. Diese Annahme würde plausibel sein, solange die Drehungen des hervorgehobenen Moleküls gegen die umgebenden Moleküle rasch erfolgen, nicht aber für den Fall der statisch oder im langsam veränderlichen Felde gemessenen Dielektrizitätskon-

[1]) WYMAN, J., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 536. MCMEEKIN, TH. L., COHN E. J. und WEARE, J. H., J. Amer. chem. Soc. **57** (1925) 626. HAUSSER, I., KUHN, R. und GIRAL, F., Naturwiss. **23** (1935) 639. [2]) DEBYE, P., Physik. Z. **36** (1935) 100 und 193.

stanten. Wenn nämlich für die zu erzielende Drehung des Moleküls aus der zufälligen Lage in die Feldrichtung genügend Zeit zur Verfügung steht, können die von den umgebenden Molekülen gegen eine Umorientierung ausgeübten Gegenkräfte als abwesend betrachtet werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass für die Erklärung der Erniedrigung des Wertes von Q andere, die spezielle gegenseitige Orientierung der Moleküle betreffende Vorstellungen herbeizuziehen sind[1]).

Es mag daher noch erwähnt werden, wie das von den umgebenden Molekülen am Orte eines hervorgehobenen Moleküls erzeugte Zusatzfeld beschaffen sein müsste, wenn der Zahlenwert von Q auf Grund dieses Zusatzfeldes erklärt werden sollte: Wenn das Zusatzfeld anstatt $\mathfrak{P} \cdot 4\pi/3$ gleich $q \cdot \mathfrak{P} \cdot 4\pi/3$ gesetzt würde, so käme: $Q = [q(D-1) + 3]^2/3^2$ und auf Grund der Zahlenwerte $Q = 3{\cdot}1$; $D = 81$ hätte man $q = 0{\cdot}03$, also ein sehr schwaches inneres Feld. Wahrscheinlich dürfte das zwischen den Enden des Zwitterions befindliche Lösungsmittel für die Erklärung der Effekte wesentlich sein.

Der Umstand, dass Q den kleinen Zahlenwert 3 erhält, steht im engsten Zusammenhang damit, dass die absoluten Werte von μ, welche auf Grund der statistischen Betrachtung erhalten wurden, nicht allzusehr abweichen von den Zahlenwerten von μ, welche von denjenigen Autoren (loc. cit.) angegeben wurden, welche die μ-Werte unter der Annahme $Q = 1$ berechneten und welche glaubten, aus den so erhaltenen Werten auf eine geradlinige Struktur der Kettenmoleküle schliessen zu müssen. Dieser Sachverhalt, dass eine verhältnismässig kleine Änderung des Wertes von Q einmal die einer geradlinigen, das andere Mal die der statistischen Knäuelstruktur entsprechende Moleküllänge ergibt, beruht darauf, dass die für die geradlinige Zickzackstruktur und die statistische Knäuelstruktur erhaltenen Abstände zwischen Anfang und Ende Z-gliedriger Ketten erst für grosse Werte von Z starke Unterschiede aufweisen, dass also Fadenmoleküle mit niedrigen Z-Werten nur schwach „geknäuelt" erscheinen.

Um die Verhältnisse anschaulich zu machen, sind in Fig. 2 die Verhältnisse graphisch dargestellt. Für alle Kurven ist der Abstand eines Kettengliedes zum nächsten gleich 1·5 Å angenommen. Der

[1]) Diese Bemerkung dürfte nicht nur für die Aminosäuren gelten, sondern überhaupt für die in Flüssigkeiten erfolgende Orientierung von Molekülen in statischen Feldern.

Valenzwinkel ist gleich 109° gesetzt. Kurve 1 gibt die Länge der gestreckten Zickzackkette, Kurve 2 die Wurzel des Abstandsquadrates von Anfang und Ende des Z-gliedrigen Moleküls (Z = Zahl der Bindungen) bei statistischer Betrachtung ohne Berücksichtigung einer Anziehung der entgegengesetzt geladenen Enden. Kurve 3 ist die Wurzel des Abstandsquadrates unter denselben Annahmen, aber bei Mitberücksichtigung der elektrostatischen Anziehung der Zwitterionenenden.

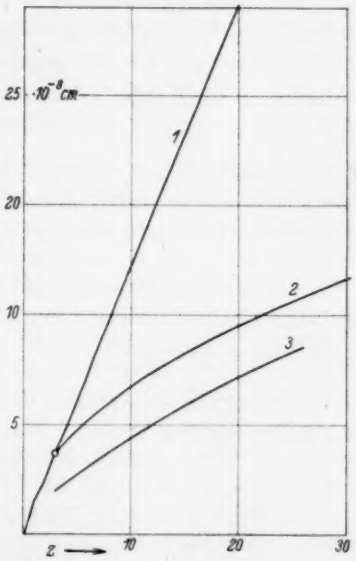


Fig. 2. Wurzel des Quadrates des Abstandes von Anfangs- und Endpunkt einer Z-gliedrigen Kette (Z = Zahl der zwischen Anfangs- und Endpunkt gelegten Bindungen (Länge des Kettengliedes = 1·5 Å, Valenzwinkel = 109°). Kurve 1. Bei Zugrundelegung geradliniger Zickzackkette. Kurve 2. Statistische Gestalt (Knäuelgestalt bei grossen Werten von Z, gebogene Gestalt bei kleinen Werten von Z), wenn die Enden nicht geladen sind. Kurve 3. Statistische Gestalt, wenn Anfangs- und Endglied entgegengesetzte (einfache) Ladungen ($+\varepsilon$ und $-\varepsilon$) tragen.

Die Berücksichtigung der Anziehung der Zwitterionenenden bringt eine von der Gliederzahl Z fast unabhängige Verkürzung des „Knäuels" um 2 bis 2·3 Å hervor (Kurven 2 und 3).

Im übrigen erkennt man, wie voraus bemerkt wurde, dass grosse quantitative Unterschiede der Molekülläng en tatsächlich erst bei grossen Werten von Z auftreten [insbesondere bei Zugrundelegung ungeladener Moleküle (Kurven 1 und 2)]. Die Verkürzung kleiner Kettenmoleküle ist nach der statistischen Betrachtung und bei Berücksichtigung des Valenzwinkels nicht ausgeprägt. Grosse Unterschiede in den Zahlenwerten der Molekülabmessungen treten erst bei grossen Gliederzahlen auf, ein Ergebnis der Statistik, welches in Übereinstimmung steht mit Beobachtungen von STUART[1]), wonach ein Konstantwerden oder eine Abnahme der in KERR-Effekt und Depolarisation des Streulichtes

[1]) STUART, H. A. und VOLKMANN, H., Physik. Z. **35** (1934) 988. STUART, H. A., Z. techn. Physik **16** (1935) 28.

zutage tretenden Anisotropie von Paraffinkohlenwasserstoffen erst bei Gliederzahlen von 6 oder 7 erreicht wird[1]).

Für die Bestimmung der Molekülgestalt aus dD/dc haben die geschilderten Verhältnisse zur Folge, dass eine Entscheidung über geradlinige Zickzackstruktur oder statistische Gestalt, wie früher bemerkt, nicht auf Grund einzelner Zahlenwerte, sondern viel besser auf Grund der in Gleichung (1) ausgedrückten funktionalen Abhängigkeit der Grösse dD/dc von Z erfolgt, eine Abhängigkeit, welche, wie nunmehr gezeigt wurde, auch bei Berücksichtigung der Anziehung der Zwitterionenenden nur mit der statistischen Gestalt der Fadenmoleküle in Übereinstimmung steht.

Ich möchte Herrn Dr. Hans Martin meinen Dank aussprechen für seine Mithilfe bei der Durchführung eines Teiles der Berechnungen und Diskussionen.

[1]) Diese Bemerkung ist im Grunde genommen gleichbedeutend mit der schon loc. cit. I gemachten Aussage, dass Kettenmoleküle auf Grund der statistischen Theorie bei kleinen Gliederzahlen als nicht isotrope, bei grossen Gliederzahlen als merklich isotrope Gesamtgebilde zu betrachten sind. Das Nichtverschwinden der Depolarisation bei grossen Gliederzahlen dürfte davon herrühren, dass ein sehr grosses, statistisch geknäueltes Fadenmolekül für die Lichtzerstreuung in gleicher Weise wirkt wie eine entsprechend grosse Anzahl kürzerer, statistisch gegeneinander orientierter Stücke.

Untersuchungen über die Extinktion von mesomorphen Flüssigkeiten im Magnetfeld.

Von

Y. Björnståhl.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 8. 35.)

Die Änderung der Lichtextinktion von einigen mesomorph-nematischen Flüssigkeiten im magnetischen Felde wurde gemessen. Schmelzen von *p*-Azoxyanisol, von *p*-Azoxyphenetol und von *p*-Azoxyanisolphenetol wurden untersucht. Die schon früher vom Verfasser gefundenen Ergebnisse, dass die Extinktion nicht eindeutig durch die Temperatur bestimmt ist, und dass die Schwankungen der Messergebnisse auf Schlieren beruhen, wurden durch die Messungen der Extinktion im transversalen magnetischen Felde bestätigt. Wenn man von der Ausgleichung des Schlieren absieht, scheint die Extinktion im transversalen Felde unverändert zu sein. Dichroismus im Magnetfelde ist nicht vorhanden. Die Depolarisation des linear polarisierten Lichtes durch die Flüssigkeit wurde im Felde verändert.

Im longitudinalen Felde nimmt die Extinktion mit der Feldstärke ab, um sich einem Sättigungswert zu nähern. Der Einfluss der Temperatur, der Wände und der Wellenlänge wurde studiert. Gewisse Anomalien wurden beobachtet.

Die Bedeutung der Messergebnisse für die Beurteilung der verschiedenen Theorien wurde erörtert. Es ist mit Schwierigkeiten verbunden, die experimentellen Ergebnisse nach der Schwarmtheorie zu erklären.

Wenn man von den Beobachtungen LEHMANNS[1]) über in Glycerin und anderen Flüssigkeiten suspendierte Kristallindividuen absieht, war BOSE[2]) der erste, welcher Beobachtungen über die Durchlässigkeit von anisotropen Flüssigkeiten im Magnetfelde ausführte. BOSE untersuchte *p*-Azoxyanisol und Anisaldazin und fand eine Aufklärung der trüben Flüssigkeit in einem longitudinalen Felde, d. h. bei Beobachtung in der Richtung der Kraftlinien. Im transversalen Felde fand er keine Einwirkung des Feldes auf die Durchlässigkeit. BOSE sah in diesen Experimenten eine Stütze für die von ihm vorgeschlagene Schwarmtheorie, laut welcher die Flüssigkeit aus Gruppen von gleichgerichteten, langen Molekeln aufgebaut sein sollte. Die Achsen der Schwärme werden im Felde orientiert. Ausgehend von seiner Theorie schlägt BOSE verschiedene Alternativen für die Einrichtung der Schwarmachse im Felde vor. Die Resultate der Beobachtungen

[1]) LEHMANN, O., Ann. Physik **2** (1900) 676. [2]) BOSE, H., Physik. Z. **10** (1909) 230; **12** (1911) 60.

waren jedoch nicht ausreichend für die Entscheidung, welche von den Alternativen vorzuziehen war.

Die Vertreter der älteren Emulsionstheorie, z. B. TAMMANN und NERNST[1]), waren jedoch nicht überzeugt von der Richtigkeit der Schwarmtheorie. NERNST erklärt in einer Diskussion, dass erst, „wenn man eine trübe Pseudoemulsion durch den Magneten in einem klaren Kristall verwandeln kann, dann könnten wir alle einig sein, dass die Emulsionstheorie nicht aufrecht zu halten ist". Ein Bericht über dieses vorgeschlagene experimentum crucis wurde schon während des nächsten Jahres von MAUGUIN[2]) gegeben. Er studierte die Doppelbrechung von Schichten von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol im magnetischen Felde. MAUGUIN verwendete konvergent polarisiertes Licht und beobachtete im longitudinalen Felde eine Interferenzfigur, bestehend aus Ringen und Kreuz, entsprechend einer einachsigen Kristallplatte, deren Achse gegen die Fläche der Platte senkrecht steht. In einem transversalen Felde nahm die Schicht die Eigenschaften einer Kristallplatte an, deren Achse mit der Fläche der Platte parallel war. Auch im parallelen Lichte fand MAUGUIN entsprechende Eigenschaften: zwischen gekreuzten Nicols Verdunkelung, wenn die Schwingungsrichtung des Polarisatornicols parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien war. Die Flüssigkeit nahm ein homogenes Aussehen an sowohl im longitudinalen wie im transversalen Felde.

Ungefähr gleichzeitig hatte WARTENBERG[3]) im longitudinalen Felde Beobachtungen gemacht, die mit MAUGUINS Resultat übereinstimmten. Im transversalen Felde hatte er dagegen eine Verdunkelung des Gesichtsfeldes gefunden, besonders zwischen gekreuzten Nicols. In einer späteren Mitteilung vermutet WARTENBERG, dass die Verschiedenheit der Resultate möglicherweise auf molekularen Richtkräften beruhe; der Glastrog war nicht mit besonderer Vorsicht gereinigt.

Messungen über die Beziehung zwischen Extinktion und Feldstärke waren bisher noch nicht ausgeführt. MOLL und ORNSTEIN[4]) studierten mit Hilfe von Galvanometer und Thermoelement die Durchlässigkeit von *p*-Azoxyanisol im magnetischen Felde. Als

[1]) TAMMANN, G., Z. Elektrochem. **16** (1910) 702. [3]) MAUGUIN, C. R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 1680. Physik. Z. **12** (1911) 1011. [3]) v. WARTENBERG, H., Physik. Z. **12** (1911) 837. [4]) MOLL, W. J. H. und ORNSTEIN, L. S., Versl. Acad. Amsterdam **25** (1916 bis 1917) 682.

Lichtquelle diente ein NERNST-Stab und die Messungen wurden auf das infrarote Gebiet beschränkt. Im magnetischen Felde beobachteten sie eine Vergrösserung der Durchlässigkeit, die im longitudinalen Felde mehr ausgeprägt war als im transversalen. Nur dünne Schichten wurden studiert. Als Küvette verwendeten sie zwei Glasplatten mit einem zwischengelegten Ring aus Papier, so dass die Schichtdicke nicht genau definiert war. Die Reinheit des Präparates war natürlich sehr fraglich infolge der Berührung mit Papier. Die Durchlässigkeit wurde nur bei einer Feldstärke von 1100 Gauss bestimmt. Die Temperatur wurde nicht gemessen. In einer folgenden Publikation[1]) werden weitere Versuche mit derselben Apparatur beschrieben. Die Einwirkung eines magnetischen Feldes scheint verschieden zu sein, je nachdem, ob die Flüssigkeit durch Schmelzen der festen Substanz oder durch Abkühlen der isotropen Flüssigkeit hergestellt ist. Auch die Extinktion ist in beiden Fällen verschieden. Die Verfasser schliessen, dass zwei verschiedene kristallinische flüssige Phasen existieren, der exfeste und der exflüssige Zustand. Es zeigte sich bald, dass dieser Schluss übereilt war; man hatte den Einfluss der Wände gar nicht berücksichtigt. In der dünnen Schicht musste dieser Einfluss ziemlich ausgeprägt sein[2]).

A. VAN VIJK[3]) hat die Doppelbrechung von *p*-Azoxyanisol im longitudinalen Felde mit konvergentem linearpolarisiertem Lichte studiert. Die Verauchsanordnung war identisch mit der MAUGUINS. Er hat aber gefunden, dass die Interferenzfiguren nur bei ganz bestimmten Feldstärken auftreten. Der Effekt wurde als von der Wand herrührend erkannt, nach Reinigung der Küvette mit Schwefelsäure verschwand die ganze Erscheinung.

In derselben Abhandlung werden einige Versuche über die Änderung der Durchlässigkeit im longitudinalen Felde besprochen. Die Kurve, sagt der Verfasser, die die Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke angibt, zeigt Maxima und Minima. Diese waren im transversalen Felde nicht vorhanden. Eine nähere Beschreibung der Versuche fehlt.

Einige spätere Untersuchungen über die Optik mesomorpher Flüssigkeiten im magnetischen Felde beziehen sich auf dünne Schichten, d. h. mit Schichtdicken $\leq 0{\cdot}1$ mm. V. FRÉEDERICKSZ und A. REPIEWA[4])

[1]) MOLL, W. J. H. und ORNSTEIN, L. S., Versl. Acad. Amsterdam **25** (1917) 1112. [2]) RIWLIN, R., Diss. Utrecht 1923. [3]) VAN VIJK, A., Ann. Physik **3** (1929) 879. [4]) FRÉEDERICKSZ, V. und REPIEWA, A., Z. Physik **42** (1927) 532.

und V. Fréedericksz und V. Zolina[1]) studierten die Doppelbrechung in dünneren Schichten in magnetischem Felde. Der Einfluss der Wände konkurriert mit der Wirkung des magnetischen Feldes. Es wird gezeigt, dass es für ein gegebenes Feld eine gewisse Dicke der Schicht gibt, die eine scharfe Grenze für die Einwirkung des Magnetfeldes bildet.

Das früher gefundene Verhältnis, dass ein Magnetfeld nur auf Flüssigkeiten von nematischem, nicht auf solche von smektischem Typus einwirkt[2]), wird von V. Fréedericksz und A. Repiewa modifiziert: wenn die smektische Phase im Felde gebildet wird, kann eine Orientierung beobachtet werden.

Kast und Ornstein[3]) haben das Abklingen der Durchlässigkeit des *p*-Azoxyanisols beim Abschalten eines longitudinalen Magnetfeldes untersucht. Die Durchlässigkeit wurde durch Galvanometer und Thermoelement gemessen. Aus den Relaxationskurven bei Schichten von verschiedener Dicke glauben sie ein neues Argument für die Schwarmtheorie gefunden zu haben.

Hauptsächlich beeinflusst von Erfahrungen bei Beobachtung in dünnen Schichten hat sich die Theorie ausgebildet, deren Vertreter Friedel und Zocher sind[4]). Diese Theorie nimmt an, dass es überhaupt nicht voneinander unabhängige Schwärme gibt, sondern nur grosse makroskopische Gebiete gleicher Struktur. Die Trübung ist aus dem Orientierungswechsel um die Fäden herum herzuleiten. Diese Fäden sind ausserordentlich fest in der Randschicht verankert. Die scheinbare Orientierung durch äussere Feldern kommt durch eine Art elastischer Verbiegung der Fäden im Innern der Flüssigkeit zustande. Die Theorie ist bisher nur für dünne Schichten verwendet worden.

Die Gegensätze zwischen verschiedenen Anschauungen und Theorien, betreffend die mesomorphen Flüssigkeiten, erfahren eine auffallende Beleuchtung in der Sammlung von Abhandlungen über mesomorphe Flüssigkeiten in Zeitschrift für Kristallographie **79** (1931). Man konnte sich nicht einmal über die Terminologie einigen. Der Altmeister der präparativen Forschung des Gebietes, Vorländer[5]), lehnt die von Friedel vorgeschlagenen Bezeichnungen mesomorph, nematisch usw. vollständig ab.

---

[1]) Fréedericksz, V. und Zolina, V., Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 919. [2]) Björnståhl, Y., Ann. Physik **56** (1918) 197. [3]) Kast, W. und Ornstein, L. S., Z. Physik **87** (1934) 763. [4]) Friedel, Ann. Physik **18** (1922) 274. Zocher, Physik. Z. **28** (1927) 790. [5]) Vorländer, loc. cit., S. 346.

Es geht aus der oben stehenden kurzen Übersicht hervor, dass die experimentellen Daten über die Beeinflussung der Lichtextinktion durch ein magnetisches Feld von mehr oder weniger qualitativer Art sind.

Weil die Beziehung zwischen Extinktion und Magnetfeld für unsere Auffassung über die Struktur dieser Systeme und für die Beurteilung der verschiedenen Theorien von grosser Bedeutung ist, habe ich einige Versuche gemacht über die Einwirkung eines magnetischen Feldes auf die Extinktion von einigen mesomorph-nematischen Flüssigkeiten, nämlich *p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyanisolphenetol und *p*-Azoxyphenetol.

I. Messungen im transversalen Felde.

Versuchsanordnung für Messungen im transversalen Felde.

Die Versuchsanordnung für die Extinktionsmessungen im transversalen magnetischen Felde ist in Fig. 1 skizziert. Die Substanz befand sich in der Küvette *G* aus Glas, die in einen Ölthermostaten eingesenkt war. Der Thermostat war zwischen den Polen *P* eines Elektromagneten angebracht. Die Messungen wurden mit Hilfe eines KÖNIG-MARTENSschen Spektrophotometers ausgeführt[1]). *B* ist die eine besonders konstruierte Beleuchtungseinrichtung, *N* die Lichtquelle und *K* ein Kondensor. Als Lichtquellen dienten ein NERNST-Brenner (*N*) und eine Glühlampe *I*. Letztere wurde verwendet, um das Vergleichsfeld zu beleuchten. Die Lampen waren in Serien geschaltet und wurden von einer Akkumulatorbatterie gespeist. Das Aussehen des Thermostaten, der aus Messing hergestellt war, geht aus Fig. 2 hervor. Die Beobachtungen wurden durch die Fenster *F* gemacht. Als Badflüssigkeit wurde Paraffinöl benutzt. Die Lager *L* der Rührer waren mit Wasserkühlung versehen und mit einem besonderen Öl gefüllt. *D* dient als Tropfschutz. Die Lagerbuchse *B* ist nur mit einer Packung gefüllt, um das Austreten von Öldämpfen zu verhindern. Die Fenster wurden mit Blei gedichtet. Der Thermostat wurde elektrisch geheizt. Die Küvette wurde durch drei Schrauben an einer senkrecht beweglichen

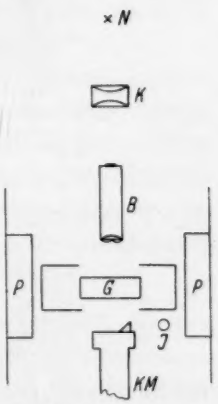


Fig. 1. Anordnung für Messungen im transversalem Felde.

[1]) Ann. Physik **12** (1903) 984.

Stativplatte, die längs drei Stative verschiebbar war, befestigt, und wurde durch dieselben Schrauben so orientiert, dass die Flächen der Küvette und des Fensters parallel wurden. Der Thermostat wurde dann so gedreht, dass die Kollimatorachse eine Normale des Fensters bildete. Wegen der eigentümlichen Trägheit, die manche Umwand-

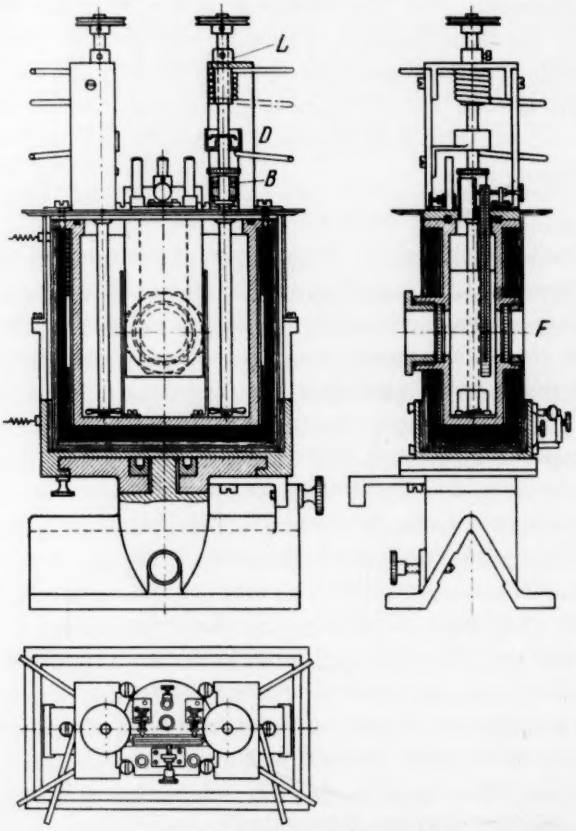


Fig. 2. Thermostat.

lungen in den mesomorphen Systemen charakterisieren, ist es oft notwendig, die Beobachtungen über ziemlich lange Zeit auszudehnen. Es ist dann vorteilhaft, dass man die Temperatur bequem konstant halten kann. Dies wurde ermöglicht durch Verwendung von Ölthermostat und automatischer Temperaturregulierung, welche die Temperatur auf 0·1° konstant halten konnte. Weil Paraffinöl durch andauernde Erhitzung gelb gefärbt wird, wurde das Öl oft gewechselt. Um diesen

Einfluss ferner zu beseitigen, wurde die Methode des SCHULZschen Glaskörpers abwechselnd mit dem Vergleichsprisma benutzt. Der Glaskörper bestand bei der Mehrzahl der Messungen aus einer Glasplatte von 0·093 cm Dicke.

Um das magnetische Feld der Heizungsspirale zu eliminieren, war der obere Teil der Spirale in entgegengesetzter Richtung gegen den unteren gewickelt, so dass das resultierende Feld an der Stelle der anisotropen Flüssigkeit Null war.

Die verschiedenen Apparate waren auf einer optischen Bank aus Messing aufgebaut.

Die Beleuchtungsanordnung wurde in folgender Weise einjustiert. Nachdem das Nicol am Spektrophotometer weggenommen war, wurde eine Glühlampe vor die Okularplatte gestellt. Das Beleuchtungsrohr wird verschoben, bis die beiden Bilder auf der Mattglasscheibe der Beleuchtungseinrichtung zusammenfallen. Der Elektromagnet von THE SVEDBERG[1]) konstruiert, war besonders gebaut, um genügend Raum für einen Thermostat zu bekommen.

Die magnetische Feldstärke wurde nach der Methode mit Prüfspule und ballistischem Galvanometer bestimmt.

Der Einfluss der Wand spielt gemäss bei verschiedenen Autoren eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Die Vorbehandlung scheint die Oberflächenschicht zu verändern. Ich will deshalb bemerken, dass die Küvette vor der ersten Verwendung mit Chromschwefelsäure gereinigt und nachher mit Wasser und Äthylalkohol gespült wurde. Später wurde die Reinigung mit Xylol und Methylalkohol ausgeführt.

Das Versuchsmaterial.

Weil die Reinheit der Präparate eine grosse Rolle spielt, wurden Versuche gemacht mit Präparaten von verschiedener Provenienz. Das *p*-Azoxyanisol (von Kahlbaum und von Merck) wurde umkristallisiert aus Eisessig und dann aus Methylalkohol. Das *p*-Azoxyphenetol und das *p*-Azoxyanisolphenetol wurden umkristallisiert aus Eisessig und schliesslich aus Xylol. Nach dem Umkristallisieren wurden die Präparate etwa 2 Tage im Heizschrank bei einer Temperatur von etwa 30° unter den Schmelzpunkten getrocknet.

Die Extinktion ohne Feld.

Wie ich früher gezeigt habe, ist die Extinktion[2]) von nematischen Flüssigkeiten nicht eindeutig durch die Temperatur bestimmt. Wird

[1]) SVEDBERG, THE, Ann. Physik **52** (1917) 657. [2]) Ann. Physik **56** (1918) 170.

die Extinktion bei einer Temperatur gemessen, die nur um 0·1° variiert, so sind die erhaltenen Werte mit der Zeit veränderlich. Diese Schwankungen beruhen wahrscheinlich auf Schlieren, welche ihre Struktur wechseln und eine Veränderung der Extinktion innerhalb gewisser Grenzen bewirken. Bestimmt man die Extinktion bei verschiedenen Temperaturen, so bekommt man mehr oder weniger unregelmässige Temperatur-Extinktions-Kurven. In Fig. 3 ist ein Versuch mit *p*-Azoxyphenetol als Beispiel wiedergegeben. Der Extinktionskoeffizient ist als $\varepsilon = (1/a)\,{}^{10}\log\,(I_0/I)$ definiert (a Schichtdicke, I_0 Intensität des einfallenden Lichtes, I Intensität des austretenden Lichtes). Vor jeder Messung wurde die Temperatur während 20 Minuten auf 0·1 konstant gehalten. Wenn man grössere Temperaturgefälle, oder dünnere Schichten benutzt, werden die Kurven regelmässiger. Die Schwankungen werden auch kleiner, wenn man die Fläche der untersuchten Schicht vergrössert. Betrachtet man die anisotrope Flüssigkeit von der Seite mit einem schwach vergrössernden Mikroskop, so kann man die Schlieren erkennen.

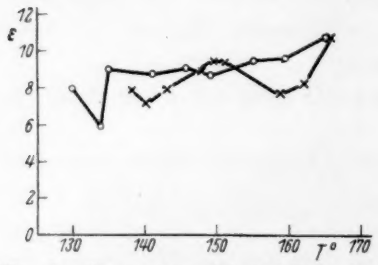


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Extinktion von *p*-Azoxyphenetol. [$\lambda = 560$ mμ.]

Die Änderung der Extinktion mit dem magnetischen Felde.

Wenn ein magnetisches Feld von etwa 3000 Gauss angelegt wird, verschwinden die Schlieren vollständig, aber die Schicht erscheint fortwährend trüb. Bei Abschalten des Feldes kommen oft die Schlieren wieder.

Wird die Extinktion im Magnetfelde gemessen, so habe ich bisweilen eine kleine Änderung, entweder eine Vergrösserung oder eine Verkleinerung gefunden, wahrscheinlich abhängend von der Richtung und Struktur der Schlieren.

Manchmal kann es auch eintreffen, dass die Schlieren nicht so gut ausgebildet sind. Wenn man dann die Extinktion mit und ohne Feld vergleicht, bekommt man Resultate, von denen ein Beispiel in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Die Extinktion wird im Durchschnitt gar nicht verändert. Die beobachteten Abweichungen sind wohl teilweise aus Schlieren, teilweise aus Messfehlern zu erklären.

Tabelle 1. Die Änderung der Lichtextinktion von *p*-Azoxyphenetol in einem transversalen magnetischen Felde. Schichtdicke 1·00 mm.

λ (mμ)	T	H	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$	λ (mμ)	T	H	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$
578	140·2	0	0	546	142·2	2950	2
578	140·2	2950	0	546	141·0	0	0
578	142·2	0	0	546	141·0	2950	0
578	142·2	2950	3	546	141·6	0	0
578	142·6	0	0	546	141·1	2950	−2
578	142·6	2950	0	546	140·8	0	0
578	142·8	0	0	623	140·0	0	0
546	142·2	0	0	623	140·0	2950	−2

Wenn das Feld zum ersten Male angelegt wird und das Präparat durch Schmelzen der festen Substanz hergestellt ist, beobachtet man, besonders nahe dem Schmelzpunkt, eine diskontinuierliche und nicht umkehrbare Änderung der Extinktion. Die Flüssigkeit hat wahrscheinlich durch den Einfluss der festen Kristalle eine Struktur bekommen.

Bei Anisol-*p*-Azoxyphenetol wurde auch kein Effekt gefunden. (Tabelle 2).

Tabelle 2. Änderung der Lichtextinktion von Anisol-*p*-Azoxyphenetol im transversalen magnetischen Felde. Schichtdicke 1·00 mm.

T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$	T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$
115·2	546	0	0	122·6	578	2800	3
115·2	546	1550	1	122·6	578	1550	6
115·2	546	0	0	122·6	578	0	3
115·2	546	1550	0	123·6	623	0	0
115·2	546	2800	0	123·6	623	1550	2
115·2	546	1550	0	123·6	623	2800	0
115·2	546	0	0	123·6	623	1550	0
122·6	578	0	0	123·6	623	0	0
122·6	578	1550	−3				

Versuche wurden weiter gemacht mit *p*-Azoxyanisol in exfestem und exflüssigem Zustand. Wie Tabelle 3 und 4 zeigen, wurde keine Veränderung für die Wellenlänge 546 mμ gefunden, für $\lambda = 578$ mμ und 623 mμ dagegen eine Vergrösserung der Extinktion. Die Übereinstimmung der an exfesten und exflüssigen Präparaten erhaltenen Werte ist ziemlich gut. Das Resultat ist nicht übereinstimmend mit dem von Moll und Ornstein[1]) in einer dünnen Schicht mit infrarotem Licht gefundenen; er hat eine Abnahme der Extinktion gefunden.

[1]) Moll und Ornstein, loc. cit.

Tabelle 3. Änderung der Lichtextinktion von *p*-Azoxyanisol im transversalen Magnetfelde. [Exflüssig.]

T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_k-\varepsilon)}{\varepsilon}$	T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$
126·3	546	0	0	125·7	578	1550	3·7
126·3	546	1550	−1	125·7	578	0	−2·1
126·3	546	2800	−1	125·0	623	0	0
126·3	546	1550	−1	125·0	623	1550	7·1
126·3	546	0	−2	125·0	623	2800	11·3
125·7	578	0	0	125·0	623	1550	8·6
125·7	578	1550	4·2	125·0	623	0	−0·2
125·7	578	2800	9·0				

Tabelle 4. Änderung der Lichtextinktion von *p*-Azoxyanisol im transversalen magnetischen Felde. [Exfest.]

T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$	T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$
119·2	546	0	0	120·6	578	0	0
119·2	546	1550	0·0	120·6	578	1550	5·7
119·2	546	2800	0·0	120·6	578	2800	6·9
119·2	546	3800	−1·0	120·0	623	0	0
119·2	546	4400	1·0	120·0	623	1550	8·0
119·2	546	1550	2·0	120·0	623	2800	12·0
119·2	546	0	2·0				

Einfluss der Temperatur und Wellenlänge.

Die Extinktion von *p*-Azoxyphenetol in einem Magnetfelde von 3100 Gauss wurde auch bei verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen gemessen. Das Resultat ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wenn man diese mit dem Diagramm ohne Feld (Fig. 3) vergleicht, findet man, dass die Kurven vollständig glatt verlaufen, im Gegensatz zu

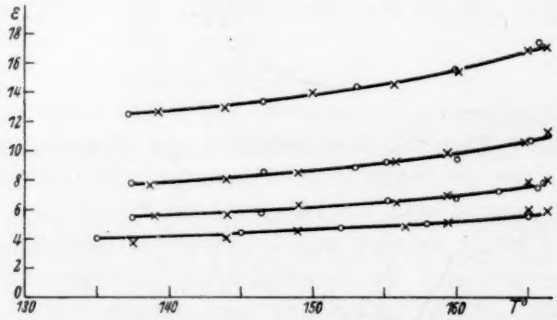


Fig. 4. Extinktion von *p*-Azoxyphenetol im transversalen magnetischen Felde bei steigender (×) und sinkender (○) Temperatur. [$\lambda = 525$ mμ, 560 mμ, 610 mμ, 680 mμ; Feldstärke = 3100 Gauss.]

den zackigen Kurven in Fig. 3. Das Verhältnis ist eine Bestätigung dafür, dass die Unregelmässigkeit dieser Kurven nicht etwa auf Messfehlern beruht. Weiter ist die Extinktion bei steigender Temperatur vollständig übereinstimmend mit den entsprechenden Werten bei sinkender Temperatur.

Dichroismus im Magnetfelde.

Wenn man anscheinend homogene Gebiete von *p*-Azoxyphenetol mikroskopisch betrachtet, findet man einen ausgeprägten Dichroismus, d. h. die Lichtextinktion hängt von der Schwingungsrichtung des Lichtes ab. Wie ich früher[1]) gezeigt habe, wird die mesomorphe Flüssigkeit durch mechanische Einwirkung dichroitisch. Um zu untersuchen, ob etwas Ähnliches vom magnetischen Felde bewirkt werden kann, wurde eine Küvette mit Flüssigkeit vor den beiden Spalten des Spektrophotometers angebracht. Weil die Schwingungsrichtung des im Photometer wirksamen Lichtes für die beiden Spalte verschieden ist, ist es möglich zu entscheiden, ob die Absorption der waagrechten und die der senkrechten Komponente verschieden

Tabelle 5. Dichroismus von *p*-Azoxyphenetol im Magnetfelde. Schichtdicke 1·00 mm.

T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$	T	λ (mμ)	H (Gauss)	$100\frac{(\varepsilon_h-\varepsilon)}{\varepsilon}$
143·3	622	0	0	145·4	622	0	0
143·3	622	2950	3·5	145·4	622	2950	0

ist. Einige Messungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Eine Veränderung durch das magnetische Feld im *p*-Azoxyphenetol findet nicht statt.

Die Depolarisation der mesomorphen Flüssigkeit.

Eine gewöhnliche Vorstellung ist, dass die nematischen Flüssigkeiten im magnetischen Felde einem klaren, durchsichtigen Kristall äquivalent sind. Wie fehlerhaft diese Anschauung ist, will ich durch einige Messungen des Depolarisationsgrades zeigen.

Als Messinstrument verwendete ich das König-Martens-Spektrophotometer. In der Beleuchtungsvorrichtung wurde ein Polarisationsprisma nahe der Mattscheibe angebracht. Das Prisma wurde gedreht, so dass die Schwingungsrichtung des austretenden Lichtes

[1]) Ann. Physik **56** (1918) 191.

vertikal war. Das linearpolarisierte Licht dringt teilweise durch die depolarisierende Schicht. Die Intensität des polarisierten Teiles wird mit I und die des unpolarisierten mit I' bezeichnet. Dann ist $P' = \frac{I'}{I'+I}$ die Menge natürlichen Lichtes im Gemische. Weil die Lichtintensität eines Bildes nach Passieren des WOLLASTON-Prismas im Photometer $I'/2$ ist, wird $P' = 2 \cos^2 \alpha$, wo α der am Analysatornicol abgelesene Winkel ist. Die Ausführung des Photometers entspricht nicht ganz der Beschreibung in Ann. Physik, loc. cit.

Tabelle 6. Depolarisation von p-Azoxyanisol im transversalen Magnetfelde. $\lambda = 578$ mμ. Schichtdicke 1·00 mm.

T	H (Gauss)	p'	T	H (Gauss)	p'
127·5	0	0·22	121·8	0	0·83
127·5	1550	0·82	121·8	1550	0·85
125·6	0	0·65	121·8	0	0·82
125·6	1550	0·90	125·2	0	0·82
125·6	2800	0·88	125·2	1550	0·98
125·6	0	0·70	125·2	0	0·80
121·8	0	0·81	129·2	0	0·87
121·8	1550	0·86	129·2	1550	0·89
121·8	2800	0·85	129·2	0	0·80

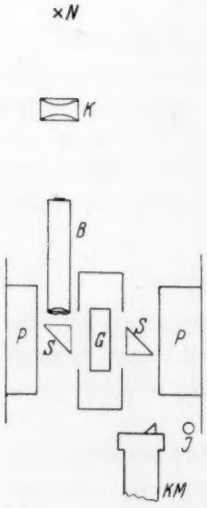


Fig. 5. Versuchsanordnung für Messungen im longitudinalen Felde.

Einige Messresultate sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Bei Anlegung des Feldes wird die Intensität des natürlichen Lichtes vergrössert. Infolge der Schlierenbildung bekommt man auch hier etwas schwankende Werte. Die Zunahme des natürlichen Lichtes ist am grössten, wenn das Feld zum erstenmal angelegt wird, 0·22 bis 0·82. Diese Zunahme der Intensität des natürlichen Lichtes ist ganz unerwartet. Ich will jedoch bemerken, dass dieses Verhältnis gar nicht ausschliesst, dass die Doppelbrechung mit der Feldstärke zunimmt.

II. Messungen im longitudinalen Felde.

Versuchsanordnung für Messungen im longitudinalen Felde.

Die Versuchsanordnung für die Messungen im longitudinalen magnetischen Felde ist in Fig. 5 skizziert. Um einen langen Lichtweg durch durchgebohrte Polschuhe zu vermeiden, wurde das Licht

von der Beleuchtungsvorrichtung B durch zwei totalreflektierende Prismen S durch die Küvette G reflektiert. Die Anordnung ist im übrigen ziemlich ähnlich der Apparatur für transversale Messungen. Die Beleuchtungsanordnung B ist etwas verändert. Derselbe Elektromagnet wurde benutzt.

Die Messergebnisse.

Die Änderung der Extinktion von p-Azoxyphenetol in einem longitudinalen magnetischen Felde geht aus Fig. 6 hervor. Die Extinktion nimmt mit steigender Feldstärke ab, d. h. die Differenz $\varepsilon - \varepsilon_h$ steigt. Die Einwirkung ist bei sehr kleiner Feldstärke unbedeutend, steigt aber bei Feldstärken von 300 bis 1000 Gauss ausserordentlich rasch. Die Extinktion erreicht bei einer Feldstärke von etwa 2000 Gauss einen Sättigungswert, der nicht weiter beeinflusst wird. Infolge der Schlieren ist der Sättigungswert nicht derselbe bei verschiedenen Versuchsserien.

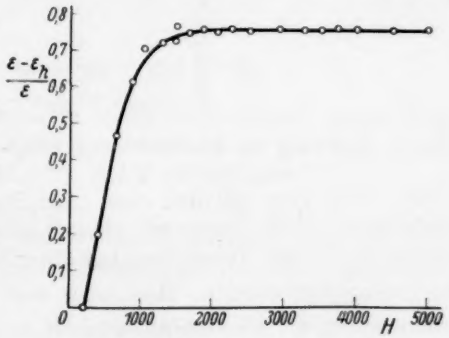


Fig. 6. Lichtextinktion von p-Azoxyphenetol im longitudinalen magnetischen Felde. [$\lambda = 640$ mμ; $T = 150{\cdot}7°$; Schichtdicke 1·0 mm.]

Der Einfluss der Seitenwände wurde untersucht. Der Extinktionskoeffizient im Felde war unverändert, wenn der Abstand dieser Wände zwischen 1 mm und 20 mm variiert wurde.

Misst man die Extinktion bei steigender und sinkender Feldstärke, so bekommt man bisweilen, aber nicht immer Werte, die Hysteresis zeigen, d. h. die Extinktion bei steigender Feldstärke ist kleiner als bei sinkender (Fig. 7). Das Phänomen kann im Sinne der Schwarmhypothese gedeutet werden als eine Wirkung der Wand, das Feld hat in der Flüssigkeit eine Struktur geschaffen, eine Orientierung senkrecht gegen die Wände, die ziemlich stabil ist und nur langsam unter der Wirkung der Wärmebewegung zerbrochen wird.

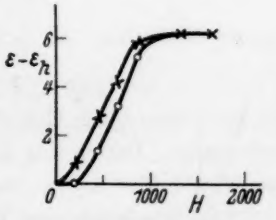


Fig. 7. Hysteresiseffekt bei longitudinalem Felde (p-Azoxyphenetol). [$T = 146{\cdot}7°$, $\lambda = 560$ mμ. ○ wachsende, × abnehmende Feldstärke.]

Der Effekt bei *p*-Azoxyanisol ist etwas kleiner (Fig. 8), aber der Sättigungswert wird bei einer kleineren Feldstärke erreicht.

Die Extinktion bei mässigen Feldstärken wurde besonders studiert (Fig. 9). Die Extinktion ist stufenweise mit der Feldstärke ver-

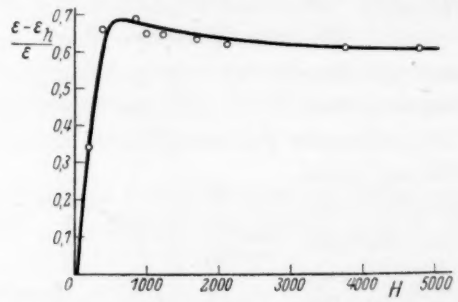


Fig. 8. Änderung der Lichtextinktion von *p*-Azoxyanisol in einem longitudinalen magnetischen Felde. [$T = 129{\cdot}0°$; $\lambda = 560$ mμ.]

änderlich. Man bekommt den Eindruck, dass die verschiedenen Schichten in der Flüssigkeit bei einer bestimmten Feldstärke sprunghaft orientiert werden. Man muss wohl annehmen, dass eine Parallelorientierung der Elementarpartikeln an den Wänden primär vorhanden

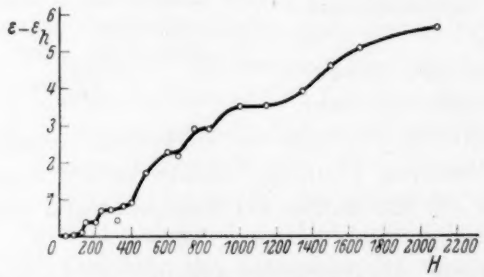


Fig. 9. Extinktion von *p*-Azoxyanisol im longitudinalen magnetischen Felde. [$T = 127{\cdot}3°$; $\lambda = 670$ mμ.]

ist, und dass diese Orientierung eine Strecke weit in die freie Flüssigkeit reicht. Durch das Magnetfeld wird eine longitudinale Einstellung bewirkt.

Die beschriebenen Versuche sind in einer Schicht von der Dicke 1·00 mm gemacht. In dünnen Schichten werden die Verhältnisse der Wirkung der Wand zufolge ziemlich kompliziert. Als Beispiel will ich einige Messungen in einer Schicht von *p*-Azoxyphenetol von 0·13 mm Dicke wiedergeben (Fig. 10). Die Flüssigkeit wird bei

kleinen Werten der Feldstärke mehr trüb, die Differenz $\varepsilon - \varepsilon_h$ nimmt ab, um bei etwa 1000 Gauss ein Minimum zu erreichen und dann zu wachsen. Bei höheren Feldstärken wird die Flüssigkeit klar. Die Erklärung ist einfach. Vor der Einwirkung des Feldes sind die Schwärme

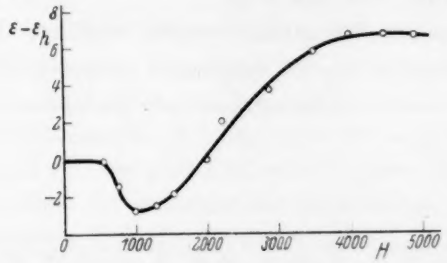


Fig. 10. Änderung der Lichtextinktion in einem longitudinalen magnetischen Felde. [$T = 146{\cdot}7°$; $\lambda = 560$ mμ.]

parallel mit den Begrenzungsflächen der Schicht gerichtet. Eine gewisse Ordnung herrscht, die durch das Magnetfeld zerstört wird. (Analoge Verhältnisse sind schon von ORNSTEIN [loc. cit.] bei *p*-Azoxyanisol gefunden worden.)

Die Dispersion und Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Effektes.

Die Änderung der Extinktion im longitudinalen magnetischen Felde wurde für verschiedene Wellenlängen $\lambda = 525$ mμ, $\lambda = 610$ mμ und 680 mμ bestimmt. Der Sättigungswert für die verschiedenen

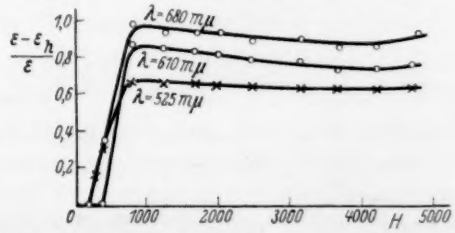


Fig. 11. Dispersion des longitudinalen Effektes in *p*-Azoxyphenetol. [$T = 143{\cdot}2°$.]

Wellenlängen wird bei denselben Feldstärken, etwa 800 Gauss erreicht. Es zeigt sich weiter, dass die Abnahme $(\varepsilon - \varepsilon_h)/\varepsilon$ der Extinktion von *p*-Azoxyphenetol (Fig. 11) bedeutend grösser für die grossen als für die kleinen Wellenlängen ist.

Die absolute Änderung $\varepsilon - \varepsilon_h$ ist im Gegensatz grösser für die kleinen Wellenlängen.

Die Extinktion der mesomorphen Flüssigkeit in Feldern von mehr als etwa 1500 Gauss nähert sich der Extinktion der isotropen Flüssigkeit. Für diese findet man z. B. für $\lambda = 680\ \mathrm{m}\mu$ $(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{isotr}})/\varepsilon = 1{\cdot}0$, in einem Felde von 4000 Gauss $(\varepsilon - \varepsilon_h)/\varepsilon = 0{\cdot}9$. Die entsprechenden Werte für $\lambda = 525\ \mathrm{m}\mu$ sind $0{\cdot}65$ und $0{\cdot}62$.

Der Einfluss der Temperatur wurde studiert. Die Extinktion von *p*-Azoxyphenetol ε_h ist in einem magnetischen Felde von

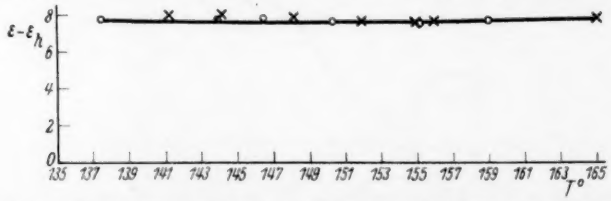


Fig. 12. Temperaturkoeffizient des longitudinalen Effektes in *p*-Azoxyphenetol. [× bei steigender, ○ bei sinkender Temperatur; $H = 4400$ Gauss; $\lambda = 640\ \mathrm{m}\mu$.]

4400 Gauss vollständig unabhängig von der Temperatur (Fig. 12). In den Tabellen ist $\varepsilon - \varepsilon_h$ gegeben, wo ε die Extinktion ohne Feld bei der Temperatur $143{\cdot}2$ ist. Die Extinktion des exfesten Präparates ist mit der des exflüssigen identisch.

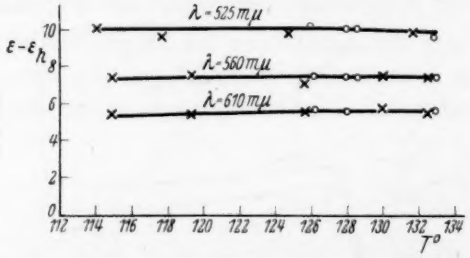


Fig. 13. Temperaturkoeffizient und Dispersion des longitudinalen Effektes in *p*-Azoxyanisol. [$H = 4000$ Gauss; ○ bei steigender, × bei sinkender Temperatur.]

Bei *p*-Azoxyanisol sind die Verhältnisse ganz ähnlich. Hier ist die absolute Abnahme $\varepsilon - \varepsilon_h$ gegeben (Fig. 13), wo ε die Extinktion der unmagnetischen Flüssigkeit bei $128{\cdot}0°$ ist. Auch hier kann man keine Verschiedenheit finden, wenn die Flüssigkeit aus der festen oder der isotrop-flüssigen Phase hergestellt ist.

Die Depolarisation im longitudinalen Felde.

Die Depolarisation des linearpolarisierten Lichtes wird mit derselben Methode gemessen wie im transversalen Felde und in einer

Schicht von 1·13 mm Dicke. In einer Schicht von der genannten Dicke können die Komplikationen wegen des FARADAY-Effektes vernachlässigt werden. Bei kleinen Feldstärken ist das Verhältnis P' etwa 0·9; bei etwa 1000 Gauss nimmt es den Wert 0 an.

Diskussion der Resultate.

Betrachten wir erst die Messungen im longitudinalen Felde, so sind die Ergebnisse hauptsächlich in Übereinstimmung mit den früheren qualitativen Beobachtungen, d. h. die trübe Flüssigkeit wird klar, die Extinktion nimmt ab, um sich schliesslich einem Sättigungswert zu nähern. Ein Studium der Feinstruktur des Effektes zeigt jedoch eine Reihe von Anomalien, z. B. den Hysteresiseffekt, die stufenweise Aufklärung bei *p*-Azoxyanisol, den Wandeffekt, die Variation des Sättigungswertes zufolge der Schlieren.

Bei den Messungen im transversalen Felde ist das Verhalten ein anderes. Die traditionelle Auffassung, welche wohl von MAUGUIN[1]) stammt, dass die Flüssigkeit homogen wird, steht im schroffen Gegensatz zu meinen Messungen. Der Schlierenbildung, welche für viele mesomorphe Flüssigkeiten so überaus charakteristisch ist, ist ein besonderes Studium gewidmet.

Während der Messungen wurde die Struktur im Mikroskop betrachtet. Eine gewisse Vorsicht bei Untersuchung dieser Systeme und bei der Erläuterung der Resultate scheint angemessen. Wenn man von der Ausgleichung dieser Schlieren absieht, scheint die Extinktion der nematischen Flüssigkeiten im Felde unverändert zu sein.

Auf der anderen Seite sind die Messungen im transversalen Felde in Übereinstimmung mit den qualitativen Beobachtungen von BOSE (loc. cit.) und WARTENBERG (loc. cit.). Ich stellte mir anfangs vor, dass die Flüssigkeiten nicht rein seien. Experimente mit Präparaten von verschiedener Provenienz und Herstellungsmethode haben aber übereinstimmende Resultate ergeben. Eine andere Möglichkeit, der Einfluss der Wand, welcher möglicherweise einige Störungen hervorrufen könnte, wurde untersucht. Bei einer Schichtdicke von 4·0 mm und bei 1·00 mm wurde im transversalen Felde übereinstimmende Resultate gefunden. Der longitudinale Effekt wurde ferner nicht verändert, wenn der Abstand der Seitenwände bis 1 mm vermindert wurde.

[1]) MAUGUIN, C. R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 1680.

Nach diesen Bemerkungen, betreffs der experimentellen Tatsachen, will ich die Bedeutung der Ergebnisse für unsere Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten etwas erläutern.

Man kann den Orientierungsmechanismus, ausgehend von der Schwarmtheorie von Bose, einfach erklären. Nun hat Bose eigentlich zwei Modifikationen seiner Theorie gegeben. Gemäss der ersten Theorie sollten Gruppen aus gleichgerichteten Molekülen, Schwärme, in einer isotropen Flüssigkeit, bestehend aus ungeordneten Molekeln, suspendiert sein. Das System wäre am nächsten mit einer Suspension von Kristallen in einer Flüssigkeit zu vergleichen[1]). Laut der anderen Alternative sollten die Schwärme unmittelbar aneinander grenzen, ohne durch ein Dispersionsmittel getrennt zu sein[2]). Die Achsen der Schwärme sind ganz ungeordnet. Eine Art von Brownscher Bewegung ist vorhanden, obwohl die Grösse der Schwärme von der Ordnung 10^4 Molekeln ist. Bose nahm weiter an, dass die Schwärme anisotrop seien und dass die magnetische Anisotropie, je nachdem ob die Flüssigkeit para- oder diamagnetisch war, die Ausrichtung im Magnetfelde bedinge[3]).

Die auffallende Einwirkung eines Magnetfeldes auf mesomorphe Systeme war wohl eine Stütze für die Annahme, dass die Flüssigkeit paramagnetisch sei, und, dass die Schwärme mit einem permanenten magnetischen Momente ausgerüstet wären[4]). Es lag da auf der Hand, das Orientierungsproblem in Analogie mit Langevins Theorie für den Paramagnetismus zu behandeln. Eine solche Theorie ist von Ornstein[5]) in Anschluss an die Messungen von Kast[6]) über die Änderung der Dielektrizitätskonstante im Magnetfelde gegeben worden.

Frédericksz und Repiewa (loc. cit.) fanden inzwischen, dass die Flüssigkeiten diamagnetisch waren. Der orientierende Moment muss zufolge der Differenz der Hauptsusceptibilitäten der Schwärme entstehen. Sie modifizierten die Theorie von Ornstein und fanden gute Übereinstimmung mit den Experimenten.

Abgesehen von der Lichtextinktion werden unsere Anschauungen betreffend die Struktur der nematischen Flüssigkeit im Magnetfelde von verschiedenen experimentellen Untersuchungen gestützt. Mauguins (loc. cit.) Resultat, dass die transversale Doppelbrechung positives Zeichen hat, die Untersuchungen über die Anisotropie des Leit-

[1]) Physik. Z. **8** (1907) 513. [2]) Physik. Z. **9** (1909) 709. [3]) Physik. Z. **12** (1911) 60. [4]) Siehe z. B.: Szivessy, G., Z. Physik **34** (1925) 474. [5]) Ornstein, L. S., Ann. Physik **74** (1924) 445. [6]) Kast, W., Ann. Physik **73** (1924) 145.

vermögens im Felde von THE SVEDBERG[1]) und vor allem die Röntgenuntersuchung von KAST[2]) zeigen, dass die Molekülachse im magnetischen Felde eine Tendenz hat, sich parallel den Kraftlinien auszurichten.

Betreffend der Lichtextinktion in mesomorphen Flüssigkeiten, wurde schon frühzeitig die Meinung ausgesprochen, dass es sich um Lichtstreuung durch ein trübes Medium handelte und nicht um eigentliche Absorption. Aus meinen Messungen über die Extinktion in *p*-Azoxyphenetol und *p*-Azoxyanisol habe ich den Schluss gezogen, dass die RAYLEIGHsche Beziehung $\varepsilon \lambda^4 = \text{konst.}$ (ε Extinktion, λ Wellenlänge) nicht gültig ist[3]). Dieser Ausdruck bezieht sich auf molekulare Diffusion, die streuenden Aggregate müssen grössere Gebilde sein. Die Extinktion in dem Gebiete 546 bis 640 mμ scheint grössenteils auf der Diffusion des Lichtes zu beruhen, d. h. auf Brechung und Reflexion, hervorgerufen und modifiziert durch die Diskontinuitäten der Brechungsindices, welche den Schwarmgrenzen entsprechen.

RASSA RIWLIN[4]) hat eine Theorie, die ursprünglich für die Sonnenatmosphäre von ORNSTEIN und ZERNIKE ausgearbeitet war, auf die Lichtextinktion mesomorpher Flüssigkeiten angewendet. Aus der Theorie geht hervor, dass eine Grösse $\omega^2 d$, wo ω das mittlere Quadrat der Streuwinkel pro Einheit des durchlaufenen Weges, und die Dicke der Schicht ist, konstant sein muss. RASSA RIWLIN setzt $\omega^2 = C/(n_0 - n_e)^2$ und findet experimentelle Bestätigung des Ausdruckes $(n_0 - n_e)^2 d = \text{konst.}$ Später hat ORNSTEIN[5]) für die Extinktion oder für den mittleren Reflexionskoeffizient bei vollständiger Unordnung der Achsen der Schwärme einen Ausdruck $\varrho = 2/45\,(n_0 - n_e)^2$ angegeben.

Der Teil der Extinktion, welcher auf Lichtdiffusion beruht, sollte nur von der Differenz $n_0 - n_e$ abhängen. Nun nimmt $n_0 - n_e$ z. B. für *p*-Azoxyphenetol und *p*-Azoxyanisol mit steigender Temperatur im sichtbaren Spektrum ab, während der Extinktionskoeffizient mit der Temperatur steigt (siehe z. B. Fig. 4). Eine Übereinstimmung ist nicht vorhanden.

ORNSTEIN hat diese Theorie erweitert, um die Änderung der Extinktion im Magnetfelde zu erklären. Aus seiner Auseinandersetzung geht hervor, dass er mit dem zweiten BOSEschen Schwarm-

[1]) SVEDBERG, THE, Ann. Physik **44** (1914) 1121. [2]) KAST, W., Ann. Physik **83** (1927) 418. [3]) Ann. Physik **56** (1918) 176. [4]) RIWLIN, RASSA, Diss. Utrecht 1923. [5]) ORNSTEIN, Z. Kristallogr. **79** (1931) 90.

begriff operiert: die Schwärme berühren einander[1]). Zwei Schwärme und eine ebene Trennungsfläche werden betrachtet. Die Hauptachsen der Schwärme sind durch Polarkoordinaten (φ, ψ) und $(\varphi' \psi')$ gegeben, mit der Normalen der Trennungsebene als Polarachsen. Für den Reflexionskoeffizienten der Anordnung findet er

$$\varrho = \frac{(n_0 - n_i)^2}{2} [\cos^4 \varphi + \cos^4 \varphi' - 2 \cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'] . \tag{1}$$

Um die Extinktion im longitudinalen Magnetfelde zu bekommen, wird mit der Verteilungsfunktion:

$$2 \pi A^2 \sin \varphi \, e^{b \cos^2 \varphi} \, d\varphi \sin \varphi' \, e^{b \cos^2 \varphi'} \, d\varphi' ; \tag{2}$$

multipliziert, wo $b = \frac{(\mu_1 - \mu_2)}{kT} H^2 v$; H die magnetische Feldstärke, v das Volumen des Schwarmes, T die Temperatur, k BOLTZMANNs-Konstante, μ_1 und μ_2 die Permeabilität parallel bzw. senkrecht zur Schwarmachse, und man bekommt

$$\left.\begin{aligned} \varrho = 2 \pi A (n_0 - n_e)^2 \\ \left[\int_0^{\pi} \cos^4 \varphi \, e^{b \cos^2 \varphi} \sin \varphi \, d\varphi - 4 \pi A \left\{ \int_0^{\pi} \cos^2 \varphi \, e^{b \cos^2 \varphi} \sin \varphi \, d\varphi \right\}^2 \right] . \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Für grosse Werte der Feldstärke wird ϱ klein und der Ausdruck würde annähernd das Aussehen der Extinktionskurve im longitudinalen Felde wiedergeben.

Nach meiner Ansicht aber hat es keinen Sinn, numerische Vergleichungen aus folgenden Gründen zu machen:

Es ist möglich, einen entsprechenden Ausdruck für die Extinktion im transversalen Felde herzuleiten. Es genügt aber vollständig, den Ansatz (1) zu betrachten. — Für grosse Werte der Feldstärke muss man annehmen, dass die Schwärme völlig orientiert sind. Nicht nur der longitudinale Extinktionseffekt, sondern auch verschiedene andere oben erörterte Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass diese Annahme berechtigt ist. Bei vollständiger Orientierung ist ja im transversalen Falle $\varphi = \varphi' = \pi/2$. Man findet $\varrho = 0$, die Flüssigkeit würde vollständig klar werden. Meine Versuche zeigen, dass eine vollständige Klärung ganz ausgeschlossen ist, ich verweise auf die Tabellen 1 bis 4: Die Lichtextinktion der untersuchten nematischen Flüssigkeiten ist mit grosser Annäherung im Magnetfelde unverändert, oder nimmt möglicherweise ein wenig mit dem Felde zu.

[1]) ORNSTEIN, L. S., Kolloid-Z. (2) **69** (1934) 144.

Man kann sich fragen, welches Glied der ORNSTEINschen Theorie nicht den der wirklichen Verhältnisse entspräche.

Vielleicht ist der Ansatz zu primitiv. Es scheint aber plausibel, dass eine deutliche Klärung, eine grosse Extinktionsverminderung, mit jeder einfachen Schwarmtheorie vom zweiten Typus, laut welcher die Schwärme in Kontakt miteinander sein sollen, verbunden ist.

Eine Möglichkeit wäre aber, die Schwarmtheorie vom ersten Typus mit Elementargebieten, welche durch isotrope Flüssigkeit getrennt sind, heranzuziehen. Die Abwesenheit eines transversalen Effektes wäre dann leichter zu erklären. Die Alternative ist nicht wahrscheinlich, weil röntgenographische Untersuchungen[1]) an mesomorphen Flüssigkeiten im magnetischen Felde gezeigt haben, dass isotrope Flüssigkeit nicht vorhanden ist.

Will man die Schwarmtheorie beibehalten, so ist man genötigt, kompliziertere Annahmen betreffend die Struktur der Schwärme einzuführen und die gegenseitige Einwirkung zu berücksichtigen.

[1]) HERRMANN, K. und KRUMMACHER, A. H., Z. Kristallogr. **70** (1931) 134.

Upsala, Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Fluorescenz der Porphyrine[1]).

Von

A. Stern und **H. Molvig.**

(Eingegangen am 4. 10. 35.)

Die Fluorescenzspektra einiger Porphyrine wurden in Dioxan bestimmt und mit den Absorptionsspektra verglichen. Ausgehend vom Ätioporphyrin wurde der Einfluss verschiedenartiger Substitution im Porphin auf die Fluorescenzspektra untersucht. Es wurden verschiedene Regelmässigkeiten festgestellt, die sich zum Teil bei den Absorptionsspektra wiederfinden. So sind die Lagen der Fluorescenzbandenmaxima der einzelnen normalen Porphyrine trotz der verschiedenartigen Substitution ähnlich, wie das in gleicher Weise bei den zugehörigen Absorptionsspektra gezeigt werden konnte. Das gleiche gilt für die Richtung der Bandenverschiebung, die durch die verschiedenen Gruppen bewirkt wird. Der Hauptstreifen und die Vorbande I der Fluorescenzspektra liegen angenähert an gleicher Stelle der Rotbande und Bande Ia der entsprechenden Absorptionsspektra. Jedoch gibt es eine Anzahl Porphyrine die davon abweichen, so verschiedene γ-substituierte Porphyrine, oder solche, welche gleichzeitig ungesättigte und Carbonylgruppen enthalten, die teilweise vollkommen andere Fluorescenzspektra aufweisen. Stellungsisomere können auf Grund der Fluorescenzspektra nicht voneinander unterschieden werden. Solche Isomere jedoch, welche grössere Veränderungen in den Seitenketten aufweisen, haben verschiedene Lage der entsprechenden Fluorescenzbandenmaxima. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedenartiger Substitution im Dihydroporphinsystem auf die Fluorescenzspektra geprüft und die Fluorescenzspektra einiger Derivate des Chlorophyll *a* und *b* bestimmt. Auch hier zeigten sich Regelmässigkeiten, wenn auch in anderer Art als bei den normalen Porphyrinen, die für die Konstitutionsermittlung bei Vorhandensein von noch mehr Tatsachenmaterial von Bedeutung sein dürften. Ferner wurde festgestellt, dass eine grössere Anzahl von Porphyrinen auch in festem, nicht adsorbiertem Zustand fluoreszieren und zunächst die Fluorescenzspektra von zwei festen Porphyrinen beschrieben, auch die einer festen Metallverbindung eines Porphyrins, welche sich ebenfalls durch gut ausgeprägte Struktur auszeichnen. Die Fluorescenzspektra einiger Pyrromethene in festem Zustand werden angegeben.

1. Einleitung.

Die Porphyrine sind Farbstoffe, die sich durch eine besonders intensive und charakteristische Fluorescenz auszeichnen, und zwar sowohl in Lösung als auch in adsorbiertem Zustand. Diese Tatsache ist für die Nachweisbarkeit derselben von grösster Bedeutung, da damit Porphyrine noch in äusserst geringer Konzentration festgestellt werden können.

[1]) I. Mitteilung.

C. DHÉRÉ und seine Mitarbeiter[1]) haben erstmalig die Fluorescenz verschiedener biologisch wichtiger Porphyrine in ausgedehnten Arbeiten spektrographisch untersucht. M. BORST und H. KÖNIGSDÖRFFER[2]) haben später die Fluorescenz mehrerer Porphyrine und Porphyringemische mit eigens konstruierter Apparatur visuell gemessen.

Es zeigte sich zunächst, dass die Fluorescenzspektra der normalen Porphyrine stark vom Lösungsmittel abhängig sind. In neutralen organischen Lösungsmitteln sowie in Ammoniak besitzen dieselben, „Typ DHÉRÉ I", einen Hauptstreifen und drei Nebenbanden, während die in sauren Lösungen (Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure usw.), „Typ DHÉRÉ II", drei Banden aufweisen. Die Spektra haben also ganz ausgesprochene Struktur. Bei verlängerter photographischer Aufnahme beobachteten C. DHÉRÉ und AHARONI[3]) das Auftreten einer grösseren Anzahl von Nebenbanden, im Falle des Ätioporphyrins in Pyridin bis zu 15 Emissionsstreifen.

Es sind nun eine ganz grosse Zahl von Porphyrinen, Chlorinen, Purpurinen usw., die alle prächtig fluoreszieren, hinsichtlich ihrer Fluorescenz überhaupt noch nicht untersucht. Da wir uns mit der Lichtabsorption dieser Porphyrine beschäftigen[4]), erschien es vorteilhaft, auch die Fluorescenzspektra sämtlicher zur quantitativen Messung der Lichtabsorption herangezogenen Porphyrine zu bestimmen. Ausgehend vom Ätioporphyrin sollte, genau wie beim Studium der Absorptionsspektra, einmal der Einfluss verschiedenartigster Substitution im Porphin- und Dihydroporphingerüst auf die Fluorescenzspektra untersucht und geprüft werden, ob und wie weit sich Regelmässigkeiten beim Vergleich mit den Absorptionsspektra ergeben. Vergleiche der Absorptionsspektra mit den entsprechenden Fluorescenzspektra der Porphyrine haben schon C. DHÉRÉ und Mitarbeiter[5]), ohne jedoch des Näheren auf konstitutionelle Beziehungen einzugehen, angestellt und gefunden, dass das Maximum des Hauptstreifens

[1]) DHÉRÉ, C., Nachweis der biologisch wichtigen Körper durch Fluorescenz und Fluorescenzspektra. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, S. 3233. [2]) Untersuchungen über Porphyrie mit besonderer Berücksichtigung der Porphyria congenita. Leipzig 1929. [3]) DHÉRÉ, C. und AHARONI, C. R. Acad. Sci. Paris **190** (1930) 1499. [4]) STERN, A. und WENDERLEIN, H., I. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337; II. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 81 und III. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 321. [5]) DHÉRÉ, C. und BOIS, E., C. R. Acad. Sci. Paris **183** (1926) 321.

des Fluorescenzspektrums mit dem Maximum des Absorptionsstreifens im Rot nahe zusammenfällt. Es wurden auch Spektrogramme der Ultraviolettabsorption einiger Porphyrine angegeben und mit den Fluorescenzspektra in Vergleich gesetzt. H. HELLSTRÖM[1]) hat ebenfalls an vier Porphyrinen festgestellt, dass der erste Rotstreifen im Absorptionsspektrum der stärksten Fluorescenzbande entspricht.

Zum Zwecke des Vergleichs müssen sowohl die Absorptions- als auch die Fluorescenzspektra im gleichen Lösungsmittel bestimmt werden, da diese wie jene vom Lösungsmittel abhängig sind. Die Absorptionsspektra wurden zunächst aus Gründen der Löslichkeit in Dioxan gemessen und deshalb wurden auch die hier beschriebenen Porphyrine hinsichtlich ihrer Fluorescenz in Dioxan untersucht. Es ist so möglich sämtliche Porphyrine miteinander zu vergleichen und zu untersuchen, ob Regelmässigkeiten bei gleichartigen konstitutionellen Veränderungen in den verschiedenen Porphyrintypen auch bei den Fluorescenzspektra bestehen. Dabei war es natürlich nötig, auch die Fluorescenzspektra solcher Porphyrine zu untersuchen, die bereits in anderen Lösungsmitteln, jedoch noch nicht in Dioxan, bestimmt wurden.

Zur Untersuchung wurden nur reinste Präparate herangezogen, wie wir sie zur Bestimmung der Lichtabsorption verwendeten, sämtliche in Form ihrer Ester, da diese leichter in reinstem Zustand darzustellen sind und gerade bei der Fluorescenz die Reinheit eine grosse Rolle spielt, besonders bei den Untersuchungen der festen Porphyrine.

2. Methodik.

Die Untersuchungen wurden mit der von M. BORST und H. KÖNIGSDÖRFFER[2]) angegebenen Anordnung, die nur für unsere Zwecke etwas modifiziert wurde, mit einem Universalmikrospektrographen der Firma Steinheil Söhne ausgeführt. Über die Anordnung werden wir demnächst ausführlicher berichten. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe. Die Fluorescenz wurde mit dem ultravioletten Licht dieser Lampe und weiter bis einschliesslich der Wellenlänge 436 mμ erregt, alles andere sichtbare und ultrarote Licht wurde mittels einer der üblichen Filterkombinationen ausgeschaltet. Die Küvetten zur Aufnahme der Porphyrinlösungen bestanden aus Uviol-

[1]) HELLSTRÖM, H., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 353. [2]) Untersuchungen über Porphyrie mit besonderer Berücksichtigung der Porphyria congenita. Leipzig: S. Hirzel 1929.

glas. Sämtliche Porphyrine wurden in einer Lösung von 1:50000 in Dioxan untersucht. Das Dioxan war „Dioxan reinst“[1]). Die Spaltbreite des Universalmikrospektrographen war bei allen Messungen die gleiche.

Zur Aufnahme im Sichtbaren wurden die Platten „Perutz Peromnia“, zur Aufnahme im Ultrarot Agfa Infrarotplatten „710 Rapid“ und Agfa Infrarot „810 Rapid“ verwendet[2]). Die Ausmessung der Fluorescenzspektrogramme erfolgte auf bekannte Weise mit einem Komparator[3]).

3. Messergebnisse.

Die Bandenmaxima der Fluorescenzspektra der bis jetzt untersuchten Porphyrine in Dioxan sind in Tabelle 1 angegeben. Die intensivste Hauptbande ist jeweils besonders hervorgehoben, schwache Banden sind in Klammern gesetzt.

Betrachtet man die Fluorescenzspektra des Ätioporphyrin I und Ätioporphyrin II, so zeigt sich, dass beide praktisch vollkommen zusammenfallen. Die Lage der Maxima ist gleich, genau so, wie dies bei den Absorptionsspektra dieser beiden Isomeren der Fall ist, deren Maxima sich ebenfalls an gleicher Stelle befinden und die sich nur durch die Verschiedenheit der molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima und -minima auszeichnen, wodurch eine Unterscheidung getroffen werden kann[4]). Eine Unterscheidung dieser beiden Isomeren mittels der Fluorescenzspektra ist daher zunächst nicht möglich, eine Tatsache, die in diesem Falle bereits von C. Dhéré und E. Bois[5]) festgestellt wurde[6]).

In Dioxan besitzen die Fluorescenzspektra der isomeren Ätioporphyrine sechs gut ausgeprägte Banden, eine davon im Ultrarot; das Maximum des Hauptstreifens befindet sich bei 622 mμ. In Pyridin fanden C. Dhéré und E. Bois, wie auch bei anderen Porphyrinen, im

[1]) Firma Haardt & Co., Berlin. [2]) Bezüglich der genauen Beschreibung der Infrarotplatten und deren Entwicklung siehe Weichmann, H. K., Z. wiss. Photogr. **34** (1935) 136. Siehe auch J. Eggert, Veröff. Agfa, Bd. IV, Leipzig 1935. [3]) Für die freundliche Überlassung eines Komparators sind wir den Herren Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck und Prof. Dr. E. v. Angerer zu grossem Dank verpflichtet. [4]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. [5]) Dhéré, C. und Bois, E., C. R. Acad. Sci. Paris **183** (1926) 321. [6]) Fink, H. und Mitarbeiter (Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **220** (1933) 124) haben auf Grud der Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von verschiedenem p_H eine Methode zur Unterscheidung von isomeren Porphyrinen ausgearbeitet.

Tabelle 1. Fluorescenzspektra einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	Bandenmaxima					
		I	II	III	IV	V	VI
1	Ätioporphyrin I	596	622	653	670	690	723
2	Ätioporphyrin II	596	622	653	670	690	723
3	Oktaäthylporphin	596	622	654	671	690	(723)
4	Oktaäthylporphin (fest)		630·5	660	699		
5	Koproporphyrin-I-tetramethylester	597	623	654	671	691	
6	Koproporphyrin-II-tetramethylester	597	623	654	671	691	
7	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester	595·5	623	653	671·5	690	
8	γ-Phylloporphyrin-monomethylester	603·5	630·5	657	682·5	701	
9	Isouroporphyrin-II-oktamethylester	598	624	656	674	694	
10	Uroporphyrin-(Pteria)-oktamethylester	600	626	658	676	695·5	
11	Uroporphyrin-(Petry)-oktamethylester	600	626	658	676	695·5	
12	1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin-2, 4, 6, 8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester	600	626	658	676	695·5	
13	Protoporphyrin (frei)	605·5	632·5	669·5	704		
14	Protoporphyrin-dimethylester	(606)	632·5	669·5	703·5		
15	Formyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester		640·5	664	684	703·5	
16	Rhodoporphyrin-XV-dimethylester		633	658·5	678·5	699	
17	Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester		633	658·5	678·5	699	
18	Pseudoverdoporphyrin-dimethylester	632	644	656	(685)	704	
19	Desoxyphylloerythrin-monomethylester	591·5	618	649	666	685·5	718·5
20	Phylloerythrin-monomethylester	(600)	642	669	709·5		
21	Phäoporphyrin-a_5-dimethylester	(598)	638·5	(668)	707·5		
22	Pyrophäophorbid-a-monomethylester	660	679	716			
23	Methylphäophorbid a	681·5	717·5				
24	Methylphäophorbid b	662	713·5				
25	Chlorin-e_6-trimethylester	658·5	677	728·5			
26	Chlorin-e_4-dimethylester	657	676	728			
27	Dihydro-chlorin-e_6-trimethylester	647·5	660	705·5			
28	Dihydro-chlorin-e_4-dimethylester	647·5	660	705·5			
29	Chloroporphyrin-e_6-trimethylester	631	705				
30	Chloroporphyrin-e_4-dimethylester	648	707				
31	Chlorin-p_6-trimethylester	690	749·5				
32	Rhodin-g_7-trimethylester	662	710·5				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Bandenmaxima I	II	III	IV	V	VI
33	Rhodin-g_5-dimethylester	**661·5**	710·5				
34	Phäopurpurin-18-monomethylester .	641·5	676	**714**	761		
35	Phäopurpurin-7-trimethylester . . .	671·5	**713**				
36	Aluminiumsalz d. Mesoporphyrin-IX-dimethylester	**579**	603	631			
37	Aluminiumsalz d. Mesoporphyrin-IX-dimethylester (fest)	620	**641**				
38	Rhodoporphyrin-XV-dimethylester (fest)	(670)	**702·5**				

Sichtbaren ein vierbandiges Fluorescenzspektrum mit dem Hauptstreifen bei 620·5 mμ (für Ätioporphyrin).

Betrachtet man das Fluorescenzspektrum des Ätioporphyrins mit seinem Absorptionsspektrum, so zeigt sich, dass das Maximum des Hauptstreifens des Fluorescenzspektrums bei 622 mμ mit dem der Rotbande des Absorptionsspektrums bei 621 mμ zusammenfällt, wie bereits C. Dhéré bei den Spektra der normalen Porphyrine in Pyridin gezeigt hat, dass aber ausserdem das Maximum der Bande I des Fluorescenzspektrums bei 596 mμ mit dem der kleinen Absorptionsbande bei 595 mμ zusammenfällt, die wir dort als Bande Ia bezeichnet haben[1]). Diese Tatsache ist von besonderem Interesse, da, wie später gezeigt wird, diese Fluorescenzbande bei den Porphyrinen nicht mehr vorhanden ist, bei denen auch die kleine Absorptionsbande fehlt.

Die Fluorescenz Homologer des Ätioporphyrins wurde bis jetzt noch nicht bestimmt. Deshalb wurde zum Vergleich Oktaäthylporphin untersucht. Das Fluorescenzspektrum desselben besitzt ebenfalls in Dioxan sechs Banden, eine davon im Ultrarot, deren Maxima sich an gleicher Stelle wie die der Fluorescenzspektra der Ätioporphyrine befinden. Eine Unterscheidung von Oktaäthylporphin von Ätioporphyrin mittels der Fluorescenzspektra ist daher zunächst nicht möglich. Die Maxima des Absorptionsspektrums des Oktaäthylporphins fallen ebenfalls mit denen des Ätioporphyrins zusammen, verschieden sind hier wieder nur die molaren Extinktionskoeffizienten. Das Maximum des Hauptstreifens des Fluorescenzspektrums bei 622 mμ und das der Bande I bei 596 mμ sowie das

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 344.

Maximum der Rotbande bei 621 mμ und das der Bande Ia bei 595 mμ des Absorptionsspektrums befinden sich an gleicher Stelle.

Die Fluorescenzspektra von Koproporphyrin-I-tetramethylester und Koproporphyrin-II-tetramethylester fallen ebenfalls wieder zusammen. Auch hier ist auf diesem Wege eine Unterscheidung der beiden Isomeren nicht möglich[1]). Das Fluorescenzspektrum zeigt auch hier, wie bei Ätioporphyrin und Oktaäthylporphin, im Sichtbaren fünf Banden, jedoch ist eine Bande im Ultrarot auch bei langer Belichtung nicht festzustellen. Die Maxima der Banden sind gegenüber denen des Ätioporphyrins und Oktaäthylporphins nur wenig nach Rot verschoben, genau so wie bei den Absorptionsspektra. Das Maximum der Rotbande und das der Bande Ia der Absorptionsspektra fallen wieder mit den Maxima der Hauptstreifen und der Bande I des Fluorescenzspektrums nahe zusammen.

Es zeigt sich also, dass durch Eintritt von Carbomethoxygruppen ins Ätioporphyrin (Koproporphyrin kann man als Ätioporphyrin auffassen, dessen vier Äthylgruppen durch Propionsäurereste ersetzt sind)[2]) der Typ des Fluorescenzspektrums erhalten bleibt, dass aber eine Bande verschwindet, die im Ultrarot. C. Dhéré und E. Bois[3]) haben Koproporphyrin in Pyridin untersucht und finden ein vierbandiges Fluorescenzspektrum.

Pyrroporphyrin-XV-monomethylester wurde bisher noch nicht untersucht. Das Fluorescenzspektrum dieses Porphyrins besitzt ebenfalls im Sichtbaren fünf Banden. Eine Bande im Ultrarot konnte auch hier nicht festgestellt werden. Die Lage der Maxima derselben ist wieder wenig von der der Banden des Fluorescenzspektrums des Ätioporphyrins verschieden, wie das ebenfalls bei den Absorptionsspektra dieser Porphyrine gezeigt werden konnte. Die Maxima der Hauptbande bei 623 mμ und der Bande I bei 595·5 mμ des Fluorescenzspektrums fallen wieder mit den Maxima der Rotbande 620 mμ und der Bande Ia bei 594 mμ des Absorptionsspektrums ungefähr zusammen.

Pyrroporphyrin-XV-monomethylester ist in 6-Stellung des Porphins[4]) unsubstituiert und besitzt in 7-Stellung eine Propionsäure-

[1]) Koproporphyrin III und IV unterscheiden sich ebenfalls nicht von diesen zwei Isomeren. Die Fluorescenzbanden in Dioxan liegen an gleicher Stelle. [2]) Bezüglich der genauen Konstitution der Porphyrine verweisen wir aus Gründen der Platzersparnis auf unsere Veröffentlichungen über die Lichtabsorption der Porphyrine. [3]) Dhéré, C. und Bois, E., loc. cit. [4]) Siehe Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 341, Fig. 1.

methylestergruppe, während Ätioporphyrin nur Methyl- und Äthylgruppen und Koproporphyrintetramethylester vier Methyl- und vier Propionsäuremethylestergruppen im Porphin enthält. Die Fluorescenzspektra dieser Porphyrine untereinander betrachtet zeigen nur sehr kleine Verschiedenheiten trotz der verschiedenartigen Substitution im Porphin.

Diese grosse Ähnlichkeit der Fluorescenzspektra und nur kleine Verschiebung der Maxima der Fluorescenzbanden zeigt sich auch, wenn man ins Porphin noch andere Gruppen einführt, wie z. B. Methylmalonsäureestergruppen oder Bernsteinsäuremethylestergruppen.

Isouroporphyrin-II-oktamethylester besitzt vier Methylgruppen und vier Methyl-malonsäuremethylestergruppen, während 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäureoctamethylester vier Bernsteinsäuremethylestergruppen besitzt.

Die Fluorescenzspektra dieser beiden Porphyrine besitzen wieder fünf Banden im Sichtbaren, die Maxima der Banden I und die der Hauptstreifen fallen wieder nahe (1·5 bis 2 mμ) mit den entsprechenden der Absorptionsspektra zusammen. Auch hier fehlt die Bande im Ultrarot. Verglichen mit den Fluorescenzspektra der anderen normalen Porphyrine (Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 7 der Tabelle 1) zeigen sie nur geringe Rotverschiebung, ebenfalls in Analogie mit den Absorptionsspektra, deren Maxima nur um Geringes, durch den Einfluss der längeren Seitenketten, nach Rot verschoben sind.

Beide Porphyrine, Isouroporphyrin-II-oktamethylester und 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester sind isomer. Während die isomeren Ätioporphyrine und die isomeren Koproporphyrine untereinander vollkommen gleiche Fluorescenzspektra besitzen, sind bei diesen Isomeren die Maxima der Fluorescenzbanden durchweg um 2 mμ gegeneinander verschoben, wieder in vollkommener Übereinstimmung mit den Absorptionsspektra, deren Maxima ebenfalls gegeneinander verschoben sind, so dass schon allein aus der Lage dieser Maxima eine Unterscheidung getroffen werden kann, während die Absorptionsmaxima der isomeren Ätioporphyrine und der isomeren Koproporphyrine sich jeweils an gleicher Stelle befinden.

Interessant ist nun der Vergleich mit zwei wichtigen Uroporphyrinen, die mit Isouroporphyrin-II-oktamethylester und 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester isomer sind.

Von H. Fischer[1]) wurde zuerst bei dem Falle „Petry" ein Uroporphyrin aus Harn isoliert. Ein zweites Uroporphyrin wurde aus Muschelschalen (Pteria radiata) von H. Fischer und E. Haarer[2]) isoliert. Beide gehören dem Porphyrintyp I an und sind als identisch zu betrachten. Die Absorptionsspektra dieser beiden Uroporphyrine sind sowohl in bezug auf die Lage der Maxima als auch deren molaren Extinktionskoeffizienten vollkommen gleich. Ebenso besteht mit dem Absorptionsspektrum des 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester Identität. Das Absorptionsspektrum des Isouroporphyrin-II-oktamethylesters dagegen ist von denen der anderen drei Isomeren vollkommen verschieden[3]).

Dasselbe finden wir nun auch bei den Fluorescenzspektra. Uroporphyrin-oktamethylester (Petry)[4]), Uroporphyrin-oktamethylester (Pteria) und 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester besitzen vollkommen identische Fluorescenzspektra. Das Fluorescenzspektrum des Isouroporphyrin-II-oktamethylesters dagegen ist verschieden, die Maxima der fünf Banden sind durchwegs um 2 mμ nach Blau verschoben, also deutlich von den anderen Isomeren unterscheidbar.

Die Fluorescenzspektra der Uroporphyrine haben also ebenfalls normalen Porphyrintyp: fünf Banden im Sichtbaren[5]). Hauptstreifen und Banden I sind von den entsprechenden Banden im Rot und den Banden Ia der Absorptionsspektra wenig verschieden.

C. Dhéré und E. Bois untersuchten Protoporphyrin in Pyridin und fanden im Sichtbaren ein vierbandiges Fluorescenzspektrum. In Dioxan besitzt das Protoporphyrin (frei) sowie dessen Dimethylester ebenfalls ein vierbandiges Fluorescenzspektrum, wobei gleichzeitig gezeigt werden konnte, dass die Veresterung auf die Fluorescenzspektra praktisch keinerlei Einfluss ausübt. Die Lage der Maxima der Fluorescenzbanden ist gegenüber den Maxima der anderen Porphyrine bedeutend nach Rot verschoben. Dies dürfte darauf zurück-

[1]) Fischer, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **95** (1915) 39. [2]) Fischer, H. und Haarer, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **204** (1931) 101. Es ist jedoch zu bemerken, dass, wie H. Fischer und A. Stern festgestellt haben, Uroporphyrin aus Muschelschalen optisch aktiv ist, während eine optische Aktivität von Uroporphyrin-Petry bis jetzt nicht festgestellt werden konnte. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 101. [4]) C. Dhéré und E. Bois (loc. cit.) untersuchten bereits dieses Porphyrin und fanden in Pyridin ein vierbandiges Fluorescenzspektrum. [5]) Auch hier konnte im Ultrarot bis 820 mμ keine Bande festgestellt werden.

zuführen sein, dass Protoporphyrin ungesättigte Seitenketten besitzt (zwei Vinylgruppen), die scheinbar auf die Fluorescenz einen ähnlichen Einfluss ausüben wie auf die Lichtabsorption. Das Absorptionsspektrum des Protoporphyrins ist ja, gegenüber denjenigen der nicht mit ungesättigten Seitengruppen behafteten Porphyrine, ebenfalls stark nach Rot verschoben.

Die ungesättigten Seitengruppen bewirken also hier eine Rotverschiebung, ausserdem aber verschwindet im Sichtbaren eine Bande. Bis 820 mμ konnte keine weitere Bande mehr festgestellt werden. Das Maximum des Hauptstreifens des Fluorescenzspektrums und das der Bande I befinden sich wieder ungefähr an derselben Stelle wie die Maxima der entsprechenden Banden des Absorptionsspektrums.

γ-Phylloporphyrin-monomethylester ist gebaut wie Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, nur dass der Wasserstoff an der γ-Methinbrücke durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Das Fluorescenzspektrum des γ-Phylloporphyrin-monomethylesters besitzt im Sichtbaren fünf Banden, eine Bande im Ultrarot konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Die Maxima desselben sind gegenüber denen der Banden des Fluorescenzspektrums des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters stark nach Rot verschoben, ähnlich wie die Absorptionsspektra. Das Maximum des Hauptstreifens und das der Bande I sind wieder wenig von den entsprechenden Bandenmaxima des Absorptionsspektrums verschieden[1]). Die Einführung einer Methylgruppe am γ-Kohlenstoffatom bewirkt also hier eine Rotverschiebung des Fluorescenzspektrums, während eine derartige Substitution in den Stellungen 1 bis 8 des Porphins, wie am Beispiel des Ätioporphyrins und Oktaäthylporphins gezeigt wurde, keinerlei Einfluss ausübt. Die gleichen Verhältnisse bestehen bei den Absorptionsspektra.

Formyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester ist genau so gebaut wie Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, nur dass der unsubstituierte Wasserstoff der 6-Stellung des Pyrroporphyrins durch eine Formylgruppe ersetzt ist. Durch Einführung eines eine Carbonylgruppe enthaltenden Substituenten in β-Stellung des Porphins wird der normale Typ der Absorptionskurve geändert (es entsteht „Rhodotyp") und es tritt ausserdem eine starke Rotverschiebung ein, die

[1]) Das Maximum der Bande Ia im Absorptionsspektrum des γ-Phylloporphyrinmonomethylesters wurde in Tabelle 1 der Arbeit Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) Nr. 15 nicht angegeben, da sie sehr verwaschen ist und nur ungenau bestimmt werden kann (etwa 601).

grösser ist als die, hervorgerufen durch andere ungesättigte Gruppen, z. B. Vinylgruppen[1]). Ausserdem verschwindet bei diesen Porphyrinen die kleine Bande, die wir als Bande Ia bezeichneten.

Das Fluorescenzspektrum des Formyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylesters besitzt im Sichtbaren vier Banden; Bande II ist die intensivste, liegt jedoch von der entsprechenden Absorptionsbande im Rot etwas weiter entfernt (5 mμ). Sie besitzt einen breiten Vorschatten, dagegen fehlt die Vorbande I. Die kleine Bande Ia des Absorptionsspektrums ist ebenfalls nicht vorhanden. Gegenüber den Maxima des Fluorescenzspektrums des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind die Maxima der entsprechenden Banden stark nach Rot verschoben, ähnlich wie bei den Absorptionsspektra.

Rhodoporphyrin-XV-dimethylester ist ein Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, der in 6-Stellung eine Carbomethoxygruppe trägt. Es ist wieder ein Porphin mit einem eine Carbonylgruppe enthaltenden Rest in β-Stellung des Porphins. Deshalb besitzt das Absorptionsspektrum keinen normalen Porphyrintyp, sondern „Rhodotyp". Die kleine Bande Ia ist nicht vorhanden.

Dementsprechend zeigt das Fluorescenzspektrum des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters im Sichtbaren vier Banden. Die Hauptbande liegt wieder an ähnlicher Stelle wie die Rotbande des Absorptionsspektrums. Die Vorbande I ist verschwunden, ausserdem sind die Maxima der Banden wieder gegenüber den entsprechenden der Banden des Fluorescenzspektrums des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters nach Rot verschoben.

Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester ist isomer mit Rhodoporphyrin-XV-dimethylester. Die Fluorescenzspektra dieser beiden Isomeren sind wieder praktisch vollkommen gleich, in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektra in Dioxan, die sowohl hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima, als auch der molaren Extinktionskoeffizienten keinerlei Verschiedenheiten zeigen.

Es war fraglich, ob Pseudoverdoporphyrin-dimethylester, der aus Phäopurpurin-dimethylester durch Kochen mit Pyridin entsteht[2]), mit Rhodoporphyrin-dimethylester isomer ist. Neuerdings wurde von H. Fischer und G. Krauss[3]) durch Diazoessigester-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 88. [2]) Fischer, H., Süs, O. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **490** (1931) 44. [3]) Fischer, H. und Krauss, G., Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 89.

anlagerung bewiesen, dass Pseudoverdoporphyrin eine Vinylgruppe enthält, also nicht mit Rhodoporphyrin isomer ist. Dies steht in Einklang mit den calorimetrischen Befunden, nach denen Pseudoverdoporphyrin um zwei Wasserstoffatome ärmer sein müsste[1]), sowie mit den aus dem Vergleich der Absorptionsspektra gezogenen Schlüssen[2]).

Das Fluorescenzspektrum des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters unterscheidet sich stark von dem des Rhodoporphyrin-dimethylesters. Es besitzt im Sichtbaren vier Banden und eine im Ultrarot, während das des letzteren nur vier Banden, alle im Sichtbaren, aufweist. Der Hauptfluorescenzstreifen des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters (Maximum 656 mμ) fällt auch nicht annähernd mehr mit der Rotbande des Absorptionsspektrums (638·5 mμ) zusammen. Das Gesamtbild des Fluorescenzspektrums ist ebenfalls gänzlich verändert (Tabelle 1, Nr. 18), es beginnt mit zwei schwächeren Banden, dann folgt in Richtung zunehmender Wellenlänge erst die Hauptbande.

Da alle bis jetzt untersuchten Isomeren keinerlei Verschiedenheit im Fluorescenzspektrum aufweisen, deutliche, jedoch nur kleine Unterschiede bei solchen Isomeren bestehen, deren Isomerie nicht durch die verschiedene Stellung gleicher Substituenten bedingt ist, sondern deren Seitenketten Veränderungen zeigen, so kann auch auf Grund der grossen Verschiedenheit der Fluorescenzspektra dieser beiden Porphyrine keine Isomerie bestehen.

Betrachtet man also zusammenfassend die Absorptions- und Fluorescenzspektra der normalen Porphyrine in Dioxan, so zeigt sich, dass die Anzahl der Banden im Sichtbaren bei beiden Arten von Spektra nicht immer gleich ist.

Legt man das Porphin zugrunde[3]), so haben solche Porphyrine, welche in den Stellungen 1 bis 8 des Porphins durch Methyl-, Äthyl-, Propionsäuremethylester-, Methylmalonsäure-methylester- und Bernsteinsäure-methylestergruppen substituiert sind oder sogar an der γ-Methinbrücke eine Methylgruppe tragen, im Sichtbaren die gleiche Anzahl von Banden, nämlich fünf[4]).

Die Lagen der Bandenmaxima der Fluorescenzspektra dieser Porphyrine untereinander betrachtet ergibt, dass dieselben ver-

[1]) Stern, A. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **505** (1933) 295. [2]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 344. [3]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 341, Fig. 1. [4]) Siehe Substanzen 1 bis 3 und 5 bis 12 der Tabelle 1.

hältnismässig wenig voneinander verschieden sind, wie das ebenfalls bei dem Vergleich der Absorptionsspektra dieser Porphyrine gezeigt werden konnte[1]). Die mit Methyl- und Äthylgruppen substituierten Porphine haben überhaupt gleiche Lage der Fluorescenzbanden[2]). Ganz besonders zu beachten ist, dass diese vollkommen sauerstofffreien Porphyrine noch eine sechste Bande im Ultrarot besitzen, während bei den anderen normalen Porphyrinen im Ultrarot bis 820 mμ bis jetzt keine Bande festgestellt wurde.

Die Absorptionsmaxima dieser nur mit Methyl- oder Äthylgruppen substituierten Porphyrine haben ebenfalls gleiche Lage.

Der Einfluss verschiedenartiger Substitution im Porphin auf die Fluorescenzspektra ist also gering. Es besteht hier vollkommene Analogie mit den Absorptionsspektra.

Die Maxima der Hauptbanden der Fluorescenzspektra dieser Porphyrine liegen nahe an derselben Stelle der Rotbanden der entsprechenden Absorptionsspektra, die Maxima der Banden I der Fluorescenzspektra nahe an gleicher Stelle der Maxima der Banden Ia der Absorptionsspektra.

Porphyrine, welche ungesättigte Seitengruppen besitzen (Vinylgruppen), haben im Sichtbaren ein vierbandiges Fluorescenzspektrum, während das Absorptionsspektrum fünf Banden aufweist. Die Maxima der Hauptbande und der Bande I des Fluorescenzspektrums liegen wieder nahe an der Stelle der Maxima der Rotbande und der Bande Ia des Absorptionsspektrums. Genau wie bei den Absorptionsspektra bewirkt die ungesättigte Seitengruppe eine Rotverschiebung der Bandenmaxima des Fluorescenzspektrums des mit Vinyl-substituierten Porphins gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima der Fluorescenzspektra der nicht mit ungesättigten Gruppen behafteten Porphyrine.

Porphyrine, welche in β-Stellung des Porphins direkt an einem Pyrrolkern eine Carbonyl enthaltende Gruppe[3]) besitzen, haben in Dioxan im Sichtbaren ein vierbandiges Fluorescenz- und Absorptionsspektrum. Das Maximum der Hauptbande des Fluorescenzspektrums

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 342. [2]) Dieser Befund wird zur Zeit noch an Octapropylporphin geprüft. Aus der Arbeit von C. Dhéré und E. Bois geht ebenfalls hervor, dass die Bandenmaxima der Fluorescenzspektra von Uroporphyrin, Koproporphyrin, Hämatoporphyrin, Mesoporphyrin und Ätioporphyrin in Pyridin untereinander betrachtet wenig voneinander verschieden sind. [3]) Formyl- oder Carbomethoxygruppe. Porphyrine mit anderen derartigen Substituenten (Acetyl- und Benzoylgruppen) werden zur Zeit untersucht.

liegt wieder in der Nähe der Rotbande des entsprechenden Absorptionsspektrums. Auch hier ist eine Rotverschiebung der Maxima festzustellen.

Ganz andere Verhältnisse bestehen bei solchen Porphyrinen, welche eine ungesättigte Seitengruppe enthalten und gleichzeitig in β-Stellung des Porphins eine Carbomethoxygruppe. So besitzt das Fluorescenzspektrum des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters vier Banden im Sichtbaren und eine bei 704 mμ. Der Typ des Spektrums ist verändert. Während bei allen normalen Porphyrinen das Fluorescenzspektrum mit einer schwächeren Vorbande I beginnt und dann in Richtung längerer Wellen die Hauptbande und noch drei wieder weniger intensive Streifen folgen bzw. bei manchen das Spektrum direkt mit der Hauptbande beginnt und drei weitere Streifen folgen, so befindet sich die Hauptbande hier in der Mitte des Spektrums und ist nach Blau sowie nach Rot von je zwei schwächeren Banden umgeben. Das Maximum des Hauptstreifens liegt keineswegs mehr in der Nähe des Maximums der Rotbande des Absorptionsspektrums, wie dies bei den anderen normalen Porphyrinen der Fall ist.

Von besonderem Interesse sind nun solche Porphyrine, die an sich noch normale Porphyrinstruktur besitzen, aber einen isocyclischen Ring zwischen γ-Kohlenstoffatom und 6-Stellung tragen[1]).

Um den Einfluss des isocyclischen Ringes auf die Fluorescenz zu studieren, wurde zunächst das Fluorescenzspektrum des Desoxyphylloerythrin-monomethylesters bestimmt. Derselbe ist gebaut, wie Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, trägt nur zwischen 6-Stellung und γ-Methinbrücke eine Äthangruppe. Das Fluorescenzspektrum besitzt im Sichtbaren fünf Banden und eine Bande im Ultrarot bei 718 mμ, es weicht also von dem Fluorescenzspektrum des ihm zugrunde liegenden Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters ab, das im Ultrarot keine Bande besitzt. Sonst stellt es jedoch ein typisches Fluorescenzspektrum normaler Porphyrine dar, die Maxima der Hauptbande und der Bande I liegen wieder ungefähr an gleicher Stelle der der Rotbande und Bande Ia des Absorptionsspektrums. Die Maxima der Fluorescenzbanden sind ausserdem gegenüber den entsprechenden des Spektrums des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters ziemlich nach Blau verschoben. Der isocyclische Ring bewirkt hier also eine

[1]) Siehe Fig. 3, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 89.

Blauverschiebung. Eine solche ist auch beim Vergleich der Absorptionskurve des Desoxyphylloerythrin-monomethylesters mit der des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters festzustellen.

Ausgehend vom Pyrroporphyrin-XV-monomethylester verschiebt sich das Fluorescenzspektrum durch Einführung einer Methylgruppe am Kohlenstoffatom der γ-Methinbrücke (man kommt so zum γ-Phylloporphyrin-monomethylester) nach Rot und durch Einführung eines Äthanrestes zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung (Desoxyphylloerythrin-monomethylester) nach Blau in Analogie mit den sich aus dem Vergleich der entsprechenden Absorptionsspektra ergebenden Verschiebungen.

Phylloerythrin-monomethylester hat die gleiche Konstitution wie Desoxyphylloerythrin-monomethylester, nur befindet sich am Kohlenstoff 9 des Porphins ein Sauerstoffatom, also an Stelle 9 eine Carbonylgruppe[1]). Das Absorptionsspektrum desselben in Dioxan besitzt vier Banden und „Rhodotyp". Es hat also noch Porphyrinnatur.

C. Dhéré[2]) hat die Fluorescenz von Phylloerythrin und dessen Methylester in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und findet in Pyridin ein, dem Protoporphyrin ähnliches Spektrum mit vier Banden. Die Maxima liegen bei 715, 670, 643·5 und 604 mμ. Die Hauptbande liegt bei 643·5 mμ.

In Dioxan finden wir ebenfalls ein vierbandiges Fluorescenzspektrum, davon eine Bande im Ultrarot, mit den Maxima bei 709·5, 669, 642 und 600 mμ. Die Hauptbande liegt hier bei 642 mμ. Die etwas verwaschene Bande bei 600 mμ konnte nur ungefähr bestimmt werden. Aus diesem Vergleich der Fluorescenzspektra in Pyridin und in Dioxan ist weiterhin der Einfluss des Lösungsmittels zu ersehen.

Der dem Phylloerythrin-monomethylester zugrunde liegende Desoxyphylloerythrin-monomethylester besitzt, wie gezeigt, ein sechsbandiges Fluorescenzspektrum, fünf Banden im Sichtbaren und eine im Ultrarot. Durch den Eintritt einer Carbonylgruppe in 9-Stellung wird also die Anzahl der Banden verringert. An sich stellt es jedoch noch ein normales Porphyrinfluorescenzspektrum dar, das nur wie zu erwarten stark nach Rot verschoben ist, gemäss der Regel, dass eine Carbonylgruppe, direkt in β-Stellung eines Pyrrolkernes im Porphin, eine Rotverschiebung des Fluorescenzspektrums hervorruft.

---

[1]) Bezüglich der genauen Konstitution siehe Fischer, H. und Riedmair, J., Liebigs Ann. Chem. **497** (1932) 181. [2]) Dhéré, C., C. R. Acad. Sci. Paris **195** (1932) 336.

Das Absorptionsspektrum des Phylloerythrin-monomethylesters in Dioxan besitzt im Sichtbaren vier Banden. Das Maximum der Hauptbande des Fluorescenzspektrums liegt um 8 mμ von dem der Rotbande des Absorptionsspektrums entfernt.

Phäoporphyrin-a_5-dimethylester hat die gleiche Struktur wie Phylloerythrin-monomethylester, nur dass ein Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom 10 des isocyclischen Ringes noch durch eine Carbomethoxygruppe ersetzt ist. Das Fluorescenzspektrum des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters besitzt ebenfalls vier Banden, die gegenüber denen des Fluorescenzspektrums des Phylloerythrin-monomethylesters durchweg nach Blau verschoben sind.

Während sich bei allen bisher untersuchten Porphyrinen durch Einführung bestimmter Gruppen die zugehörigen Fluorescenzspektra in gleicher Richtung nach Blau bzw. Rot verschoben wie die entsprechenden Absorptionsspektra untereinander, findet hier eine entgegengesetzte Verschiebung statt. Durch Einführung einer Carbomethoxygruppe in den isocyclischen Ring des Porphins, bei sonst gleichbleibender Struktur, verschiebt sich das Fluorescenzspektrum nach Blau, während das Absorptionsspektrum sich gegenüber dem des an dieser Stelle unsubstituierten Porphins nach Rot verschiebt.

Besonderes Interesse besitzen die bis jetzt noch nicht untersuchten Fluorescenzspektra der Chlorine und Chloroporphyrine, die eine besondere Gruppe isomerer Porphyrine darstellen.

Chloroporphyrin-e_4-dimethylester und Chloroporphyrin-e_6-trimethylester sind genau so gebaut wie Rhodoporphyrin-XV-dimethylester, nur dass bei ersterem das Wasserstoffatom am γ-Methinkohlenstoff durch eine Methylgruppe, bei letzterem durch eine Essigsäuremethylestergruppe ersetzt ist. Beide stellen also γ-substituierte Porphyrine dar.

Während, wie gesagt, das Fluorescenzspektrum nach Einführung einer Methylgruppe an die γ-Methinbrücke des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters (zu γ-Phylloporphyrin-monomethylester) nur eine Rotverschiebung aufweist, sonst aber noch ein normales Porphyrinfluorescenzspektrum darstellt, tritt hier bei der Einführung von Substituenten an die γ-Methinbrücke des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters eine vollkommene Änderung ein. Die Fluorescenzspektra bestehen nur mehr aus zwei Banden, eine im Sichtbaren und eine im Ultrarot. Die Absorptionsspektra dagegen sind im Sichtbaren vierbandig und besitzen natürlich Porphyrintyp.

Die Absorptionsspektra des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters und des Chloroporphyrin-e_6-trimethylesters sind sehr ähnlich, die Bandenmaxima sind relativ wenig gegeneinander verschoben. Die Maxima der Fluorescenzspektra dieser beiden Porphyrine dagegen sind mehr voneinander verschieden, Bande I um 17 mμ, Bande II jedoch nur um 2 mμ. Der Einfluss der Kettenverlängerung am γ-Methinkohlenstoffatom durch eine Carbomethoxygruppe, von Methyl- zur Essigsäuremethylester-Gruppe ist also bei den Fluorescenzspektra der Chloroporphyrine von einem grösseren Effekt begleitet wie bei den entsprechenden Absorptionsspektra.

Die Hauptbande des Fluorescenzspektrums und die Rotbande des Absorptionsspektrums liegen auch nicht angenähert mehr an gleicher Stelle, wie sonst bei den normalen Porphyrinen, selbst noch bei dem an der γ-Methinbrücke mit Methyl-substituierten Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, dem γ-Phylloporphyrin-monomethylester.

Die Chlorine, obwohl isomer mit den Chloroporphyrinen, besitzen ein vollständig anderes Absorptionsspektrum, was darauf zurückzuführen ist, dass zwei Wasserstoffatome der Äthylgruppe in 2-Stellung dieser Porphyrine in den Porphinkern gewandert sind unter Bildung eines neuen Porphinsystems, eines Dihydroporphins. Die Chlorine sind also genau so gebaut wie die entsprechenden Chloroporphyrine, nur dass sie in 2-Stellung eine Vinylgruppe besitzen und das ihnen zugrunde liegende Gerüst ein Dihydroporphin ist.

Die Fluorescenzspektra des Chlorin-e_4-dimethylesters und des Chlorin-e_6-trimethylesters besitzen gegenüber den Fluorescenzspektra der entsprechenden Chloroporphyrine eine Bande mehr, nämlich drei Banden, zwei davon im Sichtbaren, eine im Ultrarot. Die Spektra dieser beiden Chlorine sind nahezu identisch, ein Einfluss der verschiedenen γ-Substitution macht sich hier nicht geltend, im Gegensatz zur Chloroporphyrinreihe. Die zugehörigen isomeren Chlorine und Chloroporphyrine bzw. Gemische derselben können also auch durch die Fluorescenzspektra deutlich unterschieden werden[1]).

Dihydro-chlorin-e_4-dimethylester und Dihydro-chlorin-e_6-trimethylester sind in ihrer Struktur den entsprechenden Chlorinen vollkommen gleich, nur ist die Vinylgruppe in 2-Stellung zur Äthylgruppe hydriert. Diese Hydrierung der Vinylgruppe hat zur Folge, dass die

[1]) Die weitere Untersuchung dieser Körper ist im Gange.

Maxima der Absorptionsspektra dieser Dihydrochlorine gegenüber denen der Chlorine stark nach Blau verschoben sind, dass sich sonst jedoch nichts am Typ der Absorptionsspektra ändert. Das gleiche ist bei den Fluorescenzspektra der Fall. Die Fluorescenzspektra der Dihydrochlorine besitzen ebenfalls drei Banden mit der gleichen Intensitätsverteilung wie bei den Chlorinen. Die Maxima derselben sind gegenüber denen der Chlorine stark nach Blau verschoben, wie es ja nach Aufhebung der ungesättigten Vinylgruppe zu erwarten ist.

Chlorin-p_6-trimethylester ist ein Chlorin, welches das gleiche Grundgerüst wie Chlorin-e_4-dimethylester besitzt, nur hat es an Stelle der Methylgruppe am γ-Kohlenstoffatom eine Carbomethoxygruppe. Das Fluorescenzspektrum weicht von denen der anderen Chlorine ab, es besitzt nur zwei Banden, eine im Sichtbaren und eine im Ultrarot, die weit nach Rot verlagert sind. Durch eine Carbomethoxygruppe am Kohlenstoffatom der γ-Methinbrücke im Chlorin wird also eine starke Rotverschiebung des Fluorescenzspektrums hervorgerufen. Eine Bande im Sichtbaren verschwindet[1]).

Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester ist isomer mit Phylloerythrin-monomethylester. Während jedoch Phylloerythrin ein Porphin ist, liegt dem Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester ein Dihydroporphin zugrunde. Es besteht also die gleiche Isomerisation des Porphingerüstes wie bei Chloroporphyrinen gegenüber Chlorinen. Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester ist demnach ein Dihydroporphin, das zwischen 6-Stellung und γ-Kohlenstoffatom einen isocyclischen Ring trägt.

Das Fluorescenzspektrum des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters zeigt drei Banden, zwei im Sichtbaren und eine im Ultrarot, wie die Chlorine, im Gegensatz zu dem des Phylloerythrins, das vier Banden, drei im Sichtbaren und eine im Ultrarot, besitzt. Die Maxima der Banden im Sichtbaren sind nach Rot verlagert. Der Einbau eines isocyclischen Ringes ins Dihydroporphin ruft eine Rotverschiebung der im Sichtbaren gelegenen Fluorescenzbanden, eine Blauverschiebung der Bande im Ultrarot gegenüber denen der Chlorine (mit Ausnahme des Chlorin-p_6-trimethylesters, der ja besonders herausfällt), sonst jedoch keinen grösseren Effekt hervor.

---

[1]) Besonders interessant wird in dieser Hinsicht die zur Zeit in Arbeit befindliche Untersuchung der Fluorescenz von Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure und von Chlorin *f* sein.

Ersetzt man ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff 10 des isocyclischen Ringes des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters durch eine Carbomethoxygruppe, so kommt man formal zum Methylphäophorbid *a*.

Das Fluorescenzspektrum des Methylphäophorbid *a* besitzt im Sichtbaren und Ultrarot je eine Bande[1]). Interessanterweise liegen die Maxima der Fluorescenzbande II (679 mμ) und Bande III (716 mμ) des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters nahe an der Stelle der Fluorescenzbandenmaxima der Bande I (681·5 mμ) und Bande II (717·5 mμ) des Methylphäophorbid *a*, bei dem aber die dritte Bande fehlt.

Wir haben ferner die Fluorescenz einiger Derivate des Chlorophyll *b* bestimmt. Diese Körper unterscheiden sich von den entsprechenden der *a*-Reihe dadurch, dass sie an Stelle der Methylgruppe in 3-Stellung eine Formylgruppe besitzen[2]). In 2-Stellung besitzen sie ebenfalls eine Vinylgruppe und als Gerüst ein Dihydroporphinsystem.

Methylphäophorbid *b* ist also genau so gebaut wie Methylphäophorbid *a*, nur dass es in 3-Stellung eine Formylgruppe trägt.

Das Fluorescenzspektrum des Methylphäophorbid *b* wurde von H. V. Knorr und V. M. Albers[3]) in wasserfreiem Aceton untersucht und Phäophorbid *b* von C. Dhéré und A. Raffy[4]) in verschiedenen Lösungsmitteln. In Dioxan besitzt das Fluorescenzspektrum zwei Banden wie der *a*-Körper, eine im Sichtbaren und eine im Ultrarot. Die Maxima sind jedoch stark nach Blau verschoben im Vergleich zu den betreffenden des Methylphäophorbid *a*. Bemerkenswert ist, dass die Rotbanden I und II des Absorptionsspektrums des Methylphäophorbid *b* ebenfalls stark gegenüber den entsprechenden von *-a* nach Blau verschoben sind.

Der Eintritt einer Formylgruppe ins Dihydroporphin bewirkt also eine Blauverschiebung des Fluorescenzspektrums, während der Eintritt einer Formylgruppe ins Porphin (bei Formyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester) eine Rotverschiebung hervorruft.

---

[1]) C. Dhéré und A. Raffy (C. R. Acad. Sci. Paris **200** (1935) 1367) haben das Fluorescenzspektrum des Phaeophorbid *a* bzw. Phaeophorbid *b* in Äther untersucht und ebenfalls eine Bande im Sichtbaren und eine im Ultrarot festgestellt. [2]) Fischer, H. und Breitner, St., Liebigs Ann. Chem. **516** (1935) 61. [3]) Knorr, H. V. und Albers, V. M., Bull. Amer. physic. Soc. **9**, Nr. 7 (1934). [4]) Dhéré, C. und Raffy, A., C. R. Acad. Sci. Paris **200** (1935) 1367.

Durch hydrolytische Spaltung von Phäophorbid *b* gelangt man zu Rhodin-g_7, das durch Erhitzen mit Pyridin weiter zu Rhodin-g_5 decarboxyliert werden kann. Rhodin-g_7 besitzt die gleiche Struktur wie Chlorin-e_6 und Rhodin-g_5 wie Chlorin-e_4, mit dem Unterschied, dass die Methylgruppe in 3-Stellung im entsprechenden Chlorin jeweils durch eine Formylgruppe ersetzt ist. Man könnte demnach Rhodin-g_7 z. B. als ein 3-Desmethyl-3-formyl-chlorin-e_6 bezeichnen.

Die Fluorescenzspektra der Ester dieser Rhodine besitzen zwei Banden, eine im Sichtbaren und eine im Ultrarot, deren Bandenmaxima vollständig gleiche Lage haben, so dass eine Unterscheidung von Rhodin-g_7 und Rhodin-g_5 mittels der Fluorescenzspektra nicht möglich ist, genau wie bei den Fluorescenzspektra der Chlorine, die allerdings drei Banden besitzen, zwei im Sichtbaren und eine im Ultrarot, deren entsprechende Maxima jedoch nur sehr wenig voneinander verschieden sind. Die Absorptionsspektra von Rhodin-g_7 und Rhodin-g_5 sind nur ganz wenig voneinander verschieden, ebenso wie die von Chlorin-e_6 und Chlorin-e_4.

Durch Einführung einer Formylgruppe, ins Chlorin zum Rhodin, ändert sich also das Fluorescenzspektrum, es besitzt nur mehr zwei Banden, die weiter im Rot liegen.

Zum Schlusse haben wir die Fluorescenzspektra von Purpurinen, von Phäopurpurin-18-monomethylester und Phäopurpurin-7-trimethylester bestimmt. Phäopurpurin-18 stellt ein Anhydrid von Chlorin-p_6, entstanden durch Austritt von Wasser zwischen der Carbonsäure am γ-Kohlenstoffatom und der Carbonsäure in 6-Stellung, dar.

Das Fluorescenzspektrum besitzt vier Banden, zwei davon im Ultrarot, während das des Chlorin-p_6-trimethylesters nur zwei Banden besitzt.

Phäopurpurin-7-trimethylester ergibt ein Fluorescenzspektrum mit zwei Banden, eine im Sichtbaren und eine im Ultrarot.

Auf die nähere Diskussion dieser Spektra werden wir jedoch erst später eingehen, wenn die in Arbeit befindliche Messung der Absorptionsspektra dieser Körper beendet ist.

Es zeigt sich also weiter, dass durch Eintritt von Substituenten am γ-Kohlenstoffatom des Porphins, bei sonst gleichbleibender Porphyrinstruktur, das Fluorescenzspektrum total geändert werden kann, wenn direkt an einem der Pyrrolkerne im Porphin in β-Stellung eine Carbonyl-enthaltende Gruppe sitzt. Der Einfluss verschiedenartiger Substitution im Dihydroporphin auf die Fluorescenzspektra ist be-

deutend grösser und komplizierter als derartige Substitutionen im Porphin. Jedoch lassen sich auch hier Regelmässigkeiten erkennen, die sich zum Teil bei den Absorptionsspektra dieser Körper wiederfinden. Bei Vorhandensein von mehr Tatsachenmaterial[1]) werden sich auch hier noch weitere Zusammenhänge erkennen lassen, die dann auch für die Konstitutionsermittlung von Wert sein dürften.

Auf die sich aus diesen Betrachtungen ergebenden theoretischen Folgerungen werden wir erst später eingehen.

4. Die Fluorescenz fester Porphyrine.

Im Laufe der Untersuchung haben wir gefunden, dass eine grosse Anzahl von Porphyrinen auch in festem (nicht adsorbiertem) Zustand mitunter prächtig fluoreszieren[2]). Die Intensität hängt teilweise von der Beschaffenheit der Kristalle ab. Feinkristallin fluoreszieren diese Porphyrine besonders gut. Es sind hier vor allen Dingen zu nennen: Rhodoporphyrin-XV-dimethylester, Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester, Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, Benzoyl- und Formylpyrroporphyrin-XV-monomethylester, Isouroporphyrin-II-oktamethylester, Oktaäthylporphin, Ätioporphyrin, Koproporphyrin-tetramethylester, Mesoporphyrin-dimethylester, auch Phylloerythrin[3]) und eine Anzahl anderer.

Die festen Porphyrine, die wir zur Untersuchung herangezogen haben, sind reinste Präparate, wie wir sie zur calorimetrischen Bestimmung verwendet haben[4]). Sie enthielten auch nicht eine Spur von Halogen oder Asche, was besonders zu beachten ist. Es zeigt sich also, dass nicht nur salzsaure Porphyrine in festem Zustand fluoreszieren, sondern auch die freien Körper.

Die Fluorescenzspektra dieser Porphyrine im festen Zustand haben nun ebenfalls, wie in Lösung, ausgeprägte charakteristische Struktur, die schon bei visueller Betrachtung zu erkennen ist.

Wir haben zunächst die Fluorescenz von festem Oktaäthylporphin und festem Rhodoporphyrin-XV-dimethylester auch spektrographisch

[1]) Mit der weiteren Untersuchung sind wir beschäftigt. [2]) C. Dhéré (C. R. Soc. Biol. **103** (1930) 374) gibt an, dass das salzsaure Salz von Hämatoporphyrin im festen Zustand rot fluoresziert, ebenso andere salzsaure Salze von Porphyrinen, ohne jedoch diese Fluorescenz weiter zu beschreiben. Wir können diese Befunde bestätigen. [3]) Die Fluorescenz von Kristallen des Phylloerythrins wurde bereits von A. Cathrein festgestellt. Siehe Loebisch, W. F. und Fischler, M., Mh. Chem. **24** (1903) 341. [4]) Stern, A. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **505** (1933) 297.

im Sichtbaren und Ultrarot bis 820 mμ bestimmt. Über die Methode werden wir, in Verbindung mit den anderen in Arbeit befindlichen Fluorescenzspektra fester Porphyrine, demnächst berichten.

Das Fluorescenzspektrum des Oktaäthylporphins (fest) besitzt drei sehr gut ausgeprägte Banden. Die intensivste Bande liegt bei 630·5 mμ, zwei schwächere bei 660 mμ und 699 mμ, die jedoch ebenfalls gut ausmessbar sind. Bei etwa 600 mμ liegt noch ein äusserst schwacher Streifen, der noch näher bestimmt werden muss.

Betrachtet man das Fluorescenzspektrum des festen Oktaäthylporphins mit dem desselben in Dioxanlösung, so zeigt sich, dass die Bandenmaxima nach Rot verlagert sind.

Interessant ist der Vergleich des Fluorescenzspektrums mit dem Absorptionsspektrum des festen Oktaäthylporphins.

Es war lange bekannt, dass feinverteilte Porphyrine bei der Durchsicht oder Aufsicht Absorptionspektra erkennen lassen und H. Fischer und F. Kögl[1]) haben das Spektrum des Ooporphyrins auf Eierschalen gemessen. A. Treibs[2]) hat erstmalig eine grössere Reihe von Absorptionsspektra fester Porphyrine in Substanz qualitativ bestimmt. Es zeigte sich, dass die Porphyrine ein vierbandiges Absorptionsspektrum besitzen, das gegenüber den Absorptionsspektra in Lösung nach Rot verschoben ist.

Wir haben nun das Absorptionsspektrum des festen Oktaäthylporphins nach A. Treibs in Pulverform, durch Aufstreichen auf Glasplatten, und in, nach A. Pflüger[3]) hergestellter, gleichmässiger Schicht untersucht. Die Rotbande des Absorptionsspektrums liegt bei 630 mμ (visuell gemessen)[4]).

Es zeigt sich also, dass die Hauptbande des Fluorescenzspektrums des festen Oktaäthylporphins bei 630·5 mμ an gleicher Stelle der Rot-

[1]) Fischer, H. und Kögl, F., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **131** (1923) 244.
[2]) Treibs, A., Liebigs Ann. Chem. **476** (1929) 9. Nach Mitteilung von Herrn Dr. A. Treibs erhält man auch schöne Spektra, wenn man die Porphyrine, benetzt mit einem viscosen Medium, in welchem die Porphyrine nicht löslich sind, fein zerreibt und durch Verdünnen darin suspendiert. Für eine Reihe von Porphyrinen eignet sich Paraffin. Suspensionen fein ausgefallener Kristalle zeigen manchmal ebenfalls diese Spektra. [3]) Pflüger, A., Wied. Ann. Physik **65** (1898) 225, 173. Zu seinen quantitativen Absorptionsmessungen an festen organischen Farbstoffen stellte Pflüger Farbstoffschichten durch vorsichtiges Verdampfen konzentrierter Farbstofflösungen auf einer Glasplatte her und erhielt so sehr gleichmässige Schichten. [4]) Wir werden über diese Spektra demnächst in Verbindung mit den Fluorescenzspektra der festen Porphyrine noch näher berichten.

bande des Absorptionsspektrums desselben liegt, in vollkommener Analogie zu den Fluorescenzspektra und Absorptionsspektra in Lösung.

Fluorescenzspektra der Lösungen von Porphyrinen bei tieferer Temperatur wurden bis jetzt noch nicht bestimmt. Im Vergleich zum Fluorescenzspektrum des festen Oktaäthylporphins haben wir die Fluorescenz von Oktaäthylporphin in Dioxanlösung bei tieferer Temperatur (etwa $-40°$) spektrographisch bestimmt. Das Maximum der Hauptbande liegt bei dieser Temperatur bei 620 mμ (bei Zimmertemperatur bei 622 mμ), hat sich also bei tieferer Temperatur, gegenüber Zimmertemperatur, um Weniges (2 mμ) nach Blau verlagert[1]).

Ferner haben wir das Fluorescenzspektrum von Rhodoporphyrin-XV-dimethylester in festem Zustand spektrographisch bestimmt. Das Spektrum besitzt im Sichtbaren eine schwache diffuse Bande bei etwa 670 mμ, eine gut ausgeprägte Bande im Ultrarot bei 702·5 mμ.

Das Fluorescenzspektrum des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters (fest) weicht also im Typ stark von dem des Oktaäthylporphins (fest) ab, ebenso natürlich von dem des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters in Dioxanlösung. Es wird von besonderem Intersse sein, ob beim Vergleich des Fluorescenzspektrums des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters (fest) mit dem des isomeren Rhodoporphyrin-XXI-dimethylesters (fest) bzw. anderer Isomerer Unterschiede auftreten oder nicht und ob eventuell auf diesem Wege die Isomeren zu unterscheiden sind. Wir werden darüber demnächst berichten.

Die Fluorescenz verschiedener metallischer Verbindungen der Porphyrine in festem Zustand und in Lösung ist schon länger bekannt[2]). Zum Vergleich haben wir zunächst das Aluminiumsalz des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters[3]) in festem Zustand und in Dioxanlösung hinsichtlich seiner Fluorescenz spektrographisch untersucht und festgestellt, dass die Fluorescenzspektra der Metallsalze auch in festem Zustand gut ausgeprägte Struktur besitzen. In Dioxanlösung besitzt das Fluorescenzspektrum drei Banden, in festem Zustand zwei, die gegenüber denen der Lösung nach Rot verschoben sind. Im Ultrarot konnten bis jetzt keine weiteren Banden festgestellt werden. Auf Einzelheiten kommen wir bei der Besprechung der Absorptions- und Fluorescenzspektra der Metallsalze der Porphyrine demnächst zurück.

[1]) Wir werden demnächst darüber näher berichten. [2]) Bezüglich der Metallsalze von Hämatoporphyrin siehe Dhéré, C., Schneider, A. und van der Bom, C. R. Acad. Sci. Paris **179** (1924) 1356. [3]) Treibs, A., unveröffentlicht.

5. Die Fluorescenz der Pyrrolfarbstoffe.

C. DHÉRÉ[1]) hat eine Rotfluorescenz von pulverisiertem Bilirubin festgestellt. Mesobilirubin, Mesobilirubinogen und Urobilin fluoreszieren ebenfalls in festem Zustand rot[2]). Auf die Fluorescenz der Gallenpigmente und Urobilinpigmente und die der Metallsalze derselben wollen wir hier nicht eingehen und verweisen auf die zahlreichen Arbeiten von C. DHÉRÉ[3]). Es sind also auch solche Systeme, welche aus vier Pyrrolkernen bestehen, die durch Methin- bzw. teilweise Methanbrücken verbunden und in einer Reihe angeordnet sind, fluorescenzfähig.

Es war von Interesse, auch solche Systeme hinsichtlich ihrer Fluorescenz zu untersuchen, welche nur zwei Pyrrolkerne enthalten, die durch eine Methinbrücke verbunden sind, die Pyrromethene.

Von H. FISCHER, W. SIEDEL und LE THIERRY D'ENNEQUIN[4]) wurde die Fluorescenz eines Pyrromethen-chlorhydrats in festem Zustand beobachtet. Die Grünfluorescenz einiger Methene in Lösung war schon länger bekannt.

Wir haben eine Reihe dieser Farbstoffe auf Fluorescenz untersucht und bisher festgestellt, dass fast alle in festem Zustand sowie in Lösung fluoreszieren, unabhängig davon, welche Substituenten das Pyrromethengerüst trägt oder ob es sich um Salze oder freie Basen handelt. Während diese Körper in verschiedenen Lösungsmitteln grün bis gelborange fluoreszieren, manche davon äusserst intensiv und leuchtend, liegt die Fluorescenz der festen Körper fast ausschliesslich im Rot.

Es wurden die Fluorescenzspektra von 14 Pyrromethenen in festem Zustand photographiert. Es zeigte sich, dass dieselben im Sichtbaren nur einen Streifen besitzen, der bei den meisten Spektra sehr breit und oft verwaschen ist und vornehmlich zwischen 590 mμ und 640 mμ liegt. Die Streifen einiger Fluorescenzspektra waren genügend gut ausgeprägt, so dass das Maximum bestimmt werden konnte, und zwar für folgende Pyrromethene: 2,3,2′,3′-Tetramethyl-4,4′-dicarbäthoxy-pyrromethen 621 mμ, 2,4,2′,4′-Tetramethyl-3,3′-dipropionsäure-pyrromethen-hydrobromid 639 mμ, 2,4,2′,4′-Tetra-

[1]) DHÉRÉ, C., C. R. Soc. Biol. **103** (1930) 371. [2]) DHÉRÉ, C. und ROCHE, J., C. R. Acad. Sci. Paris **193** (1931) 673. [3]) DHÉRÉ, C., Fluorescenz der Gallenpigmente und Urobilinpigmente. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, S. 3270. [4]) FISCHER, H., SIEDEL, W. und LE THIERRY D'ENNEQUIN, Liebigs Ann. Chem. **500** (1933) 159.

methyl-3, 3′-diäthyl-γ-methyl-pyrromethen-hydrochlorid 605 mμ, 2,4,2′,4′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxy-pyrromethen 610 mμ, 2,4,2′4′-Tetramethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethen etwa 606 mμ und 2,4,3′-Triäthyl-3,4′-dimethyl-pyrromethen-hydrobromid etwa 590 mμ.

Wie bei den normalen Porphyrinen ändern sich die Absorptionsspektra dieser Pyrromethene wenig mit Veränderungen in den Seitengruppen, sie besitzen eine breite Bande bei 385 mμ bis 450 mμ. Im Ultraviolett sind sie sehr weitgehend durchlässig. Die Absorption zwischen 385 mμ und 450 mμ ist bei manchen derartig stark, dass man sie in Lösung als Lichtfilter zur Beseitigung der Wellenlängen 405 mμ und 435 mμ des Quecksilberspektrums verwenden kann.

In Verbindung mit der Lichtabsorption der Methene werden wir über die Fluorescenz derselben weiter berichten.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus $A(s)+B(s)=AB(s)$ und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem.

Von

F. Halla.

(Experimenteller Teil gemeinsam mit **F. Ritter**).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 35.)

Eine einfache thermodynamische Überlegung zeigt, dass die freie Bildungsenergie einer Verbindung aus ihren Komponenten im festen Zustande aus zwei einfachen Löslichkeitsbestimmungen ermittelt werden kann, vorausgesetzt, dass in der Lösung die Konzentrationen der gelösten freien Komponenten bestimmbar sind. Das Verfahren wird im experimentellen Teil auf die Bildung inkongruent löslicher Doppelsalze (Dolomit) angewendet, es ist aber, Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten vorausgesetzt, ebensogut auf die Bestimmung der freien Bildungsenergie intermetallischer Verbindungen, Mischkristalle usw. übertragbar. Die experimentellen Ergebnisse ermöglichen es, auch die freie Energie der Dolomitisierungsreaktion anzugeben, was für die Geologie von gewissem Interesse sein könnte. Es wird ferner an Beispielen gezeigt, dass die von Lewis und Randall eingeführten spezifischen Ionenaktivitätskoeffizienten sich gut bewähren, so dass, wenigstens in nicht allzu konzentrierten Lösungen, die Berechnung von Löslichkeitsprodukten aus einer einzigen Löslichkeitsbestimmung (ohne Extrapolation auf unendliche Verdünnung) zulässig erscheint. Auf diese Weise berechnete Löslichkeitsprodukte für $CaCO_3$ und $MgCO_3$ (Magnesit) werden angegeben, ebenso die Änderungen der freien Energien bei einigen verwandten Reaktionen.

I. Theoretisches.

a) Löslichkeitsbestimmungen.

Die Behandlung des in der Inhaltsangabe genannten Problems lässt sich in recht anschaulicher Weise für den Fall inkongruent löslicher Doppelsalze durchführen, so dass Verallgemeinerungen oder Einschränkungen auf Spezialfälle auf der Hand liegen. Im Hinblick auf den experimentellen Teil erscheint es zweckmässig, der Ableitung den Fall des Dolomites („D“) selbst zugrunde zu legen, also die Änderung der freien Energie bei dessen Bildung aus den festen Komponenten $CaCO_3$ (Calcit, „C“) und $MgCO_3$ (Magnesit, „M“) bzw. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (Magnesiumcarbonat-Trihydrat, Nesquehonit, „N“) ins Auge zu fassen. Die Löslichkeitsbestimmungen mögen in Wasser

als Lösungsmittel (unter Voraussetzung vollständiger elektrolytischer Dissoziation) ausgeführt werden.

Wir betrachten die beiden Lösungssysteme α und β, in denen neben dem Doppelsalz D als Bodenkörper einmal die eine Komponente C, einmal die andere Komponente M bzw. N vorhanden ist. Im ROOZEBOOMschen Phasendreieck (für eine gegebene Temperatur) Fig. 1 liegt zwischen diesen Punkten α und β und dem Punkte D ($\equiv A_m B_n$ im allgemeinern Falle) das heterogene Gebiet, in welchem D mit seinen Lösungen koexistiert und das gegen die Ecke des Lösungsmittels L hin durch den zwischen α und β verlaufenden stabilen Teil der Löslichkeitskurve von D begrenzt ist.

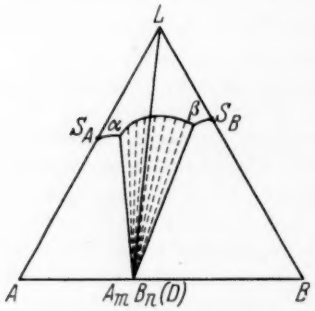


Fig. 1. Phasendreieck eines inkongruent löslichen Doppelsalzes.

Inkongruente Löslichkeit kommt dadurch zustande, dass — wenn D beim Auflösungsvorgang in erster Stufe in seine Komponenten C und M zerfallend gedacht wird — die Sättigungskonzentration der einen Komponente (C) bereits überschritten ist, bevor die der andern erreicht wird. In den beiden Systemen α und β haben wir aber durch Zusatz der betreffenden Komponenten als Bodenkörper Lösungsgleichgewicht hinsichtlich der letztern erzwungen, daher trägt die Auflösung der zusätzlichen Bodenkörper nichts zur Änderung der freien Energie bei. Bezeichnen wir mit a, b, c, w die Aktivitäten[1]) von Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-} und H_2O so gelten — wenn wir statt der einfacheren Reaktion

$$D = C + M \tag{1}$$

gleich die etwas kompliziertere

$$D + 3H_2O = C + N \tag{2}$$

zugrunde legen — die Gleichungen:

in α: $D = C + Mg^{2+} + CO_3^{2-}$; $\quad \Delta F_{\mathrm{I}}^0 = -RT \ln b_\alpha \cdot c_\alpha$ (I)

β: $D + 3H_2O = N + Ca^{2+} + CO_3^{2-}$; $\quad \Delta F_{\mathrm{II}}^0 = -RT \ln a_\beta \cdot c_\beta \cdot w_\beta^{-3}$ (II)

α: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = C$; $\quad \Delta F_{\mathrm{III}}^0 = RT \ln a_\alpha \cdot c_\alpha$ (III)

β: $Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O = N$; $\quad \Delta F_{\mathrm{IV}}^0 = RT \ln b_\beta \cdot c_\beta \cdot w_\beta^3$ (IV)

[1]) Bezeichnungen nach LEWIS-RANDALL-REDLICH, „Thermodynamik". Wien: J. Springer 1927.

1/2(I+II+III+IV) ergibt für die Reaktion im kondensierten System (2):

$$\Delta F_V^0 = 1/2\, R\, T \ln [(a/b)_\alpha : (a/b)_\beta] \cdot w_\beta^6. \qquad (V)$$

Diese Gleichung zeigt, dass für die Bestimmung von ΔF_V^0 die Kenntnis der Verhältnisse der Sättigungsaktivitäten a und b in den beiden Systemen α und β (nebst der Kenntnis von w) zur Ermittlung von ΔF^0 hinreicht. Diese Grösse muss, als auf eine Reaktion in kondensiertem System bezüglich, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein (sofern, wie in vielen Fällen, w nur von sekundärer Bedeutung ist). Vielfach werden sich, wie z. B. gerade im Falle des Dolomits, die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen lassen. Sind auch die Aktivitätskoeffizienten nur für unendlich verdünnte Lösungen für sämtliche Ionen gleich 1 zu setzen, während wir es doch meist mit mässig verdünnten Lösungen zu tun haben, so werden sich doch die Aktivitätskoeffizienten aus dem Verhältnis a/b herauskürzen, wenn die Komponenten der Verbindung einander so ähnlich sind, wie beim Dolomit die beiden gleichwertigen Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+}. Schon aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie folgt, dass bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen der Einfluss der individuellen Ionenradien zu vernachlässigen ist; übrigens ist der Unterschied in den Aktivitätskoeffizienten zweier so nahe verwandter Ionen in einem beide enthaltenden Mischelektrolyten auch auf Grund experimenteller Ergebnisse zu vernachlässigen (vgl. den II. Teil dieser Arbeit).

Auch die bei der Untersuchung des Dolomits auftretende Komplikation, dass infolge Hydrolyse des CO_3^{2-}-Ions ein Austausch von CO_2 zwischen Lösung und Gasraum eintritt und daher unter einem definierten Kohlensäurepartialdruck P gearbeitet werden muss, bringt keine weiteren Erschwerungen mit sich. In den Ausdruck (V) geht P, das nur die Natur des Lösungsmittels modifiziert, nicht direkt (höchstens auf dem Umwege über w) ein. Das Doppelverhältnis

$$(a/b)_\alpha : (a/b)_\beta = f(T) \qquad (3)$$

ist eben (kondensiertes System!) eine reine Temperaturfunktion. Nimmt man CO_2 als unabhängigen Bestandteil hinzu (vgl. die übersichtliche phasentheoretische Darstellung bei BÄR[1])), so erhält man

[1]) BÄR, O., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1932**, A. 46. Eine eingehende Diskussion der Löslichkeitsverhältnisse von einem anderen Standpunkt ohne Rücksichtnahme auf die beim Carbonation auftretende Komplikation findet sich bei VAN LAAR, J. J., „Mathematische Chemie". Leipzig: A. Barth 1904.

für eine gegebene Temperatur statt des Phasendreiecks von Fig. 1 ein Phasentetraeder, für dessen einzelne P-Schnitte die Beziehung (3) mit stets dem gleichen Wert für $f(T)$ gilt.

b) Messung elektromotorischer Kräfte.

Die gleichen Überlegungen gelten, wenn die Bestimmung von ΔF^0 durch Messung elektromotorischer Kräfte erfolgen soll. Hierzu ist eine Elektrode III. Art[1]) erforderlich; im Falle des Dolomites würde sich eine Carbonatelektrode — $Me \mid Me_2CO_3$ fest, ges. Lösung — nach Art der Silberelektrode[2]) empfehlen. Wir führen die Diskussion für eine solche durch.

Gehen in der Kombination

1. Halbelement 2. Halbelement

$$Me \left| \begin{matrix} Me_2CO_3 \\ D \\ N \end{matrix} \right| \text{Bodenkörper,} \quad \begin{matrix} \text{gemeinsame Leitsalzlösung} \\ \text{zur Unterdrückung der} \\ \text{Überführung,} \end{matrix} \quad \text{Bodenkörper} \left| \begin{matrix} Me_2CO_3 \\ C \end{matrix} \right| Me$$

$2F$ von links nach rechts, so vollziehen sich die Teilreaktionen

$$\begin{aligned} 2\,Me + 2\oplus &= 2\,Me^+ & \qquad 2\,Me^+ + 2\ominus &= 2\,Me \\ 2\,Me^+ + CO_3^{2-} &= Me_2CO_3 & \qquad Me_2CO_3 &= 2\,Me^+ + CO_3^{2-} \\ D + 3\,H_2O &= N + Ca^{2+} + CO_3^{2-} & \qquad CO_3^{2-} + Ca^{2+} &= C. \end{aligned}$$

Der Totalvorgang, durch Summation der linken und rechten Seiten beider Gleichungssysteme zu erhalten, ist wiederum (2). Hierbei gehen Ca^{2+} und CO_3^{2-} des im linken Halbelement herrschenden Aktivitätsgrades auf den im rechten Halbelement herrschenden über. Links bestimmen die beiden koexistierenden Bodenkörper D und N ein Löslichkeitsprodukt $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$, das von dem des Calcits, L_C, abweicht und thermodynamisch wie das einer allotropen Modifikation des $CaCO_3$ behandelt werden kann. Es ist also

$$\Delta F_V^0 = \frac{RT}{2} \ln \frac{a_l \cdot c_l}{L_C}.$$

Indem man der Leitsalzlösung Ca^{2+} in solcher Konzentration einverleibt, dass diese auch bei Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes mit den Bodenkörpern links (l) und rechts (r) praktisch ungeändert bleibt, erhält c_l/c_r und damit auch Me_l^+/Me_r^+ und auch die EMK der ganzen Kombination einen definierten, der Grösse ΔF_V^0 entsprechenden Wert.

---

[1]) Vgl. Le Blanc, M. und Harnapp, C., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 321.
[2]) Bray, W. C., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1251.

Stromdurchgang in der angegebenen Richtung bewirkt links Entstehung von N und Verschwinden von D, rechts Bildung von C, alles dieses ohne Konzentrationsänderungen in der Lösung. Eine zu der eben besprochenen reziproke Kombination, in welcher N und C ihren Platz tauschen (und demgemäss Mg^{2+} an die Stelle von Ca^{2+} im Verbindungselektrolyten tritt) muss natürlich dieselbe EMK ergeben. In allen Fällen wird dasjenige Halbelement, das D als Bodenkörper enthält, bei gewöhnlicher Temperatur die Anode sein, wenn die D-Bildung der freiwillig verlaufende Vorgang ist. ΔF_V^0 wird hier also durch eine einzige Messung erhalten.

Die unter a) angestellten Überlegungen ergeben als Voraussetzung für das Funktionieren eines solchen „Dolomitelementes", dass in diesem ein überall gleicher Partialdruck an CO_2 herrscht, der — genügend rasche Einstellungsgeschwindigkeit vorausgesetzt — nicht einmal zeitlich konstant zu sein brauchte. Abdichten des einmal mit CO_2 oder auch nur mit Luft gefüllten Elements, um eine Diffusion von CO_2 aus dem bereits im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten stehenden Gasraum in die Atmosphäre oder umgekehrt zu verhindern, müsste hierzu prinzipiell ausreichen.

Die Verwendung einer Carbonatleketrode liesse sich durch die einer Calcium-Amalgamelektrode[1]) umgehen; die Rollen des Ca^{2+} und des CO_3^{2-} würden sich dabei vertauschen und der CO_2-Partialdruck müsste durch Verwendung eines Carbonat-Bicarbonatpuffers als Zwischenelektrolyt vorgegeben werden.

Schliesslich könnte die Carbonatelektrode durch eine Wasserstoffelektrode ersetzt, die Messung also auf die einer H^+-Ionenkonzentrationskette zurückgeführt werden.

Bei der Nutzbarmachung der freien Energie der Dolomitbildung mittels eines Elementes tritt noch eine prinzipielle Schwierigkeit auf: da die Dolomitbildung trotz ihrer thermodynamischen Möglichkeit äusserst langsamen Reaktionsablauf erfordert, wird das Element nur bei Entnahme von Strom reversibel arbeiten, indem dabei D in die stabilen Komponenten zerfällt. Nimmt es dagegen Strom auf, so muss Polarisation eintreten, was schon durch die geringen Messströme geschehen könnte. Wir haben hier den Fall eines „halbreversibeln" Elementes vor uns.

---

[1]) Lucasse, W., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 743. Fossbender, R. J., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1345. Shibata, J. Sci. Hiroshima Univ. (A) **1931**, 147.

II. Experimentelles.

a) Es wurde versucht, neben den Löslichkeitsbestimmungen auch die elektrischen Messungen durchzuführen, und zwar unter Verwendung einer Chinhydronelektrode als Wasserstoffelektrode im abgedichteten Element (konstanter, wenn auch nicht bekannter CO_2-Partialdruck!). Die Versuche scheiterten an dem unvermeidlichen Fe^{2+}-Gehalte der verwendeten Mineralien. Die partielle Oxydation des Fe^{2+}, deren Vermeidung experimentelle Komplikationen mit sich gebracht hätte, führt zum Auftreten der Ferri-Ferropotentials, das die Verwendung der Chinhydronelektrode ausschliesst. Wir haben uns daher auf die Löslichkeitsbestimmungen beschränkt.

b) Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Thermostaten vorgenommen, dessen Heizstrom mittels eines Relais reguliert war, das durch den Anodenstrom einer Röhre betätigt wurde. Als Thermoregulator diente ein „Voltex"-Instrument, ein Thermometer, dessen Quecksilberfaden einen auf beliebige Temperatur verstellbaren Kontaktdraht berührt und dadurch Stromschluss herstellt. Bei genügender Abdichtung funktionierte dieses Instrument durch Monate hindurch klaglos, die Temperatur blieb auf $\pm 0{\cdot}1°$ C konstant. Von der ursprünglich verwendeten Schüttelapparatur bekannter Konstruktion mussten wir abgehen, da sich zeigte, dass die Glasschliffe der horizontal gelagerten Schüttelgefässe wegen der Erschütterungen nicht dicht hielten. Viel wirksamer als das Schütteln und frei von jenem Nachteil erwies sich die Rührung mittels der eingeleiteten Kohlensäure[1]), welche die Sättigungsgefässe (Glaszylinder mit halbrundem Boden von etwa 500 cm^3 Inhalt, verschlossen durch Kautschukstopfen mit Einleitungs- und Abzugrohr) der Reihe nach durchstrich. Vor dem Eintritt in die Gefässe passierte der Gasstrom eine im Thermostaten befindliche Flasche mit Wasser; zwischen den Gefässen befanden sich Tropfenfänger.

Der Druckunterschied zwischen dem 1. und 4. Gefäss betrug maximal 50 mm Hg; er kommt zwar für die Einzellöslichkeiten in Betracht, ist aber — wie eine weiter unten angestellte Überlegung zeigt — ohne Einfluss auf das Verhältnis a/b, das demnach — ein weiterer Vorteil der Methode — auch von den zeitlichen Schwankungen des Barometerstandes unabhängig ist.

---

[1]) Die, wie wir später sahen, bereits von MITCHELL angewendet wurde.

Als Kriterium für den erreichten Sättigungszustand galt die Konstanz des Gesamtalkalititers ($Ca^{2+}+Mg^{2+}$) durch 4 Tage hindurch, bei 2tägiger Prüfung von 5 cm^3 Probe mit 0·01 norm. H_2SO_4. Von den gesättigten Lösungen wurde dann eine Menge von etwa 200 cm^3 mit etwa 0·25 norm. H_2SO_4 titriert, die neutralisierte Flüssigkeit stark eingeengt und mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohol das $CaSO_4$ ausgefällt, dieses auf einem Papierblättchen im Goochtiegel gesammelt, verascht und gewogen, neuerlich in verdünnter HCl gelöst und das Ca nach RICHARDS von etwa zuerst mitgefallenem Mg getrennt. Das Oxalat wurde in Sulfat übergeführt und dann wieder gewogen. Die zwischen der ersten und zweiten Wägung gefundenen Unterschiede betrugen im Mittel 3%, höchstens 5% des Resultats; sie konnten dort, wo die übrigen Fehler beträchtlich grösser waren, vernachlässigt werden. War das $CaSO_4$ rötlich gefärbt, so wurde auch das Fe_2O_3 bestimmt und von der Auswaage abgezogen. Das gelöste Mg ergab sich als Differenz zwischen Gesamtbasis g und Ca-Gehalt.

Als Bodenkörper wurden in fein zerriebenem Zustande verwendet:

Dolomit: Dolomitspat aus Sunck bei Trieben, Obersteiermark; grosse zum Teil glasklare Kristalle, ähnlich isländischem Doppelspat; 52·63% $CaCO_3$, 45·63% $MgCO_3$, 1·32% $FeCO_3$, molares Verhältnis $Ca:Mg:Fe=1·00:1·03:0·021$, im folgenden als „*DS*" bezeichnet[1]).

Dolomitspat aus Eichberg am Semmering, Niederösterreich; weisse Spaltstücke; 51·15% $CaCO_3$, 47·54% $MgCO_3$, 1·31% $FeCO_3$; m. V. 1·00:1·08:0·022; bezeichnet mit „*DE*".

$CaCO_3$: Isländischer Doppelspat: „*CI*"; Calcium carbonic. puriss. Merck: „*CM*".

$MgCO_3$: sogenannter Gel-Magnesit aus Kraubath, Obersteiermark; derbe, schwach gelblich-weisse Stücke, frei von Ca: „*MK*"; ferner kristalline Magnesite aus Radenthein, Kärnten, „*MR*" und ein solcher unbekannter Provenienz, „*MG*".

$MgCO_3 \cdot 3H_2O$: Magnesium carbonic. cryst. Kahlbaum: „*N*". Oder selbst hergestellt durch Stehenlassen einer klaren $Mg(HCO_3)_2$-Lösung, wie sie durch Einleiten von CO_2 in eine Aufschlemmung von Magnesia usta entsteht, in unzureichend verkorktem Gefäss.

---

[1]) Zu beziehen durch die Mineralienhandlung Berger in Mödling (Niederösterreich).

Die Löslichkeitsbestimmungen erfordern auch unter diesen Umständen beträchtliche Zeit (bis zu 30 Tagen maximal); sind jedoch einmal annähernde Werte gewonnen, so lässt sich die Versuchsdauer dadurch wesentlich abkürzen, dass man nicht von reinem Wasser, sondern von Lösungen von $Mg(HCO_3)_2$ und $Ca(HCO_3)_2$ ausgeht, die man in der beschriebenen Weise herstellt und mit Wasser in solchem Mengenverhältnis zusammenbringt, dass die Konzentration der resultierenden Lösung knapp unter derjenigen der gesättigten liegt. Dann erfordert die Erreichung der vollen Sättigung nur wenige Tage, wie die Zeitangaben in Tabelle 1 erkennen lassen. Dabei ist darauf Bedacht zu nehmen, dass z. B. beim System $C+D$ das noch fehlende Mg dem Dolomit entnommen werden und daher auch noch die Möglichkeit bestehen muss, dass sich die äquivalente Menge $CaCO_3$ aus dem Dolomit auflösen kann; sonst könnte nämlich das selektive Herauslösen von $MgCO_3$ allein aus dem Dolomit zu grosse Zeit beanspruchen.

Die Bestimmung der Auflösungswärmen von Dolomit und Magnesit erfolgte im RICHARDS-Calorimeter (vgl. etwa MITCHELL[1]) nach vorheriger Sättigung der verwendeten 2 norm. HCl mit CO_2. Die Fehlergrenzen der Methode wurden durch Auflösen von „CM" ermittelt, für welchen nach ROTH und CHALL[2]) $Q = 3680 \pm 5$ cal zu setzen ist. Es ergab sich $Q = 3380$ cal (ohne Einleiten von CO_2, bei rechnerischer Berücksichtigung der Auflösungswärme des CO_2), somit eine Fehlergrenze von max. 300 cal, die aber bei den Versuchen mit CO_2-Sättigung kleiner zu nehmen ist.

Dolomit: Wasserwert des Gefässes 50 ± 10 cal; 500 g 2 norm. HCl ($c = 0{\cdot}8854$ nach LANDOLT-B.V.); gelöst $5{\cdot}07$ g „DE"; $\Delta t = 0{\cdot}56°$ C.

Magnesit: Wegen der schlechten Löslichkeit des Magnesits in HCl musste nach dem Versuch der ungelöste Rest abfiltriert und gewogen werden. 500 cm³ = 507 g 2 norm. HCl; gelöst $5{\cdot}677$ g „MK"; ungelöster Rest $0{\cdot}935$ g; $\Delta t = 0{\cdot}385°$.

Daraus ergeben sich die Auflösungswärmen bei etwa 20° C:

$$Q_D = 10020 \pm 150 \text{ cal.}$$
$$Q_M = 3500 \pm 200 \text{ cal.}$$

Von MITCHELL[1]) wird $Q_D = 31560$ cal gefunden, nach seinem Versuchsprotokoll müsste sogar ein zehnfach grösserer Wert resultieren. Hier liegt offenbar ein grober Fehler vor.

[1]) MITCHELL, A. E., J. chem. Soc. London **123** (1923) 1064. [2]) ROTH, W. und CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928) 190, bei 50° C.

III. Versuchsergebnisse.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind in mMolen die Sättigungskonzentrationen angegeben, die sich in den Lösungssystemen α, β und γ[1]) bei den angegebenen Temperaturen einstellten, bei CO_2-Partialdrucken von etwa 1 Atm., auf deren genaue Bestimmung angesichts der Druckunabhängigkeit des ausschließlich interessierenden Verhältnisses $q = a/b$ verzichtet werden konnte. Aus der Gesamtalkalinität g und der Ca^{2+}-Konzentration k ergibt sich mit Rücksicht auf das Herausfallen der Aktivitätskoeffizienten $q = g/g - k = a/b$.

Tabelle 1. Sättigungskonzentrationen und Konzentrationsverhältnisse q in den verschiedenen Lösungssystemen bei 38·8 und 25° C.

Temp. °C	System	Ges. Base g mMol/ Liter	Ca^{2+} k	Mg^{2+} $g-k$	q Mittel	Bodenkörper	Versuchsdauer in Std.
38·8	α	8·23	6·03	2·20		„DS" + „CM"	336
		8·48	6·11	2·37	2·61 ± 0·13	„DS" + „CI"	133
		8·74	6·26	2·48		„DE" + „CI"	133
	β	14·21	2·84	11·37	0·243 ± 0·007	„DE" + „MK"	145
		13·40	2·56	10·84		„DS" + „MG"	484
	γ	151·1	0·237	150·9	(1·65 ± 0·08)	„DS" + „N"	408
		148·3	0·261	148·1	$\cdot 10^{-3}$		717
25·0	α	10·88	8·21	2·67	2·48 ± 0·76	„DS" + „CI"	697
		11·72	8·67	3·05		„DS" + „CI"	697
	β	17·89	3·41	14·48	0·265 ± 0·029	„DS" + „MK"	545
		16·4	3·73	12·08			596
	γ	211·5	0·30	211·2	(1·1 ± 0·3)	„DE" + „N"	72
		222·0	0·17	221·8	$\cdot 10^{-3}$	„DS" + „N"	545
17·0	α	6·45	6·339	0·1107	57·3	nach Bär[2])	~ 1400
	β	2·08	0·953	1·13	0·842		

Die Tabelle 2 enthält die von uns experimentell ermittelten (H. u. R.) bzw. nach Angaben anderer Autoren berechneten Löslichkeitsprodukte für C, M und N. Es bedeuten m_1, m_2, m_3 die aus Löslichkeitsbestimmungen folgenden analytischen Konzentrationen

[1]) Im folgenden bezeichnen wir die β-Phase des Systems $D + C + N$ mit γ, um sie von der β-Phase des Systems $D + C + M$ zu unterscheiden. [2]) Bär, O., loc. cit.

Tabelle 2. Löslichkeitsprodukte L von $CaCO_3$, $MgCO_3$ und $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, berechnet aus eigenen und fremden Messungen bei 38·8° und 25° C.

Substanz	$CaCO_3$	$MgCO_3$ (Magnesit)	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
Temperatur 38·8° C; $K_1 = 4{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 6{\cdot}1 \cdot 10^{-11}$ (interpol.)			
Sätt. Konz. m_1 in mMolen	6·97	12·87	145·5
Beob.	Halla u. Ritter	Halla u. Ritter	Engel
μ	0·02	0·04	0·44
c	0·0222	0·0222	0·0211
P mm Hg	698	709	760
H	88·3	93·8	100
L_{ber}	$3{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
Temperatur 25·0° C; $K_1 = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$			
m_1	9·42	16·5	215·7
Beob.	Bäckström	Halla u. Ritter	Engel
μ	0·03	0·05	0·64
c	0·0332	0·0330	0·0307
P	762	726	760
H	146	152	168
L_{ber}	$4{\cdot}72 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
L_{gef}	$4{\cdot}85 \cdot 10^{-9}$		$1 \cdot 10^{-5}$ [1]
Beob.	[2]		[3]
Temperatur 17° C			
m_1		1·79	
c		0·0419	
L		$3{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	
Beob.		Bär [4]	

von Ca^{2+} bzw. Mg^{2+}, HCO_3^-, CO_3^-, die γ_i die dazugehörigen Aktivitätskoeffizienten, K_1 und K_2 die erste und zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, c den Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure (Mole/Liter bei $P = 1$ Atm.). Auf den Zweck dieser Tabelle wird sogleich eingegangen werden. Die hier erforderlichen genaueren P-Werte wurden durch zeitliche Mittelung aus den Wiener mittleren Tagesbarometerständen bei Berücksichtigung des Wasserdampf-Partialdrucks und der Druckunterschiede zwischen den einzelnen Gefässen erhalten.

---

[1]) In Landolt-B. V. Erg.-Bd. II b, S. 1110 fehlt die Angabe des Bodenkörpers (N). [2]) Frear, G. L. und Johnston, J., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2082. [3]) Kline, W. D., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2093. [4]) Bär, O., loc. cit.

Für die folgende Diskussion der Versuchsergebnisse ist die Kenntnis der in Tabelle 2 angeführten Löslichkeitsprodukte erforderlich, doch sind die Daten nicht in ausreichendem Masse vorhanden. Wir waren also gezwungen, die Löslichkeitsprodukte aus den zur Verfügung stehenden oder von uns bestimmten Einzellöslichkeitsbestimmungen nach dem Verfahren von LEWIS-RANDALL unter Einführung der spezifischen Ionenaktivitätskoeffizienten zu berechnen (LEWIS-RANDALL, S. 329, Tabelle 8). Die Zulässigkeit dieser Vorgangsweise haben wir dadurch geprüft, dass wir sie auf einige in der Literatur (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, 5. Aufl.) vorfindliche Löslichkeitsbestimmungen anwandten, deren Auswertung einen Vergleich mit bekannten, exakt bestimmten Löslichkeitsprodukten erlaubte.

Die Auslösung eines Carbonats, etwa M, erfolgt unter einer CO_2-Atm. des Partialdruckes P nach der Gleichung:

$$M + CO_2(P) + H_2O = Mg^{2+} + 2HCO_3^- . \tag{4}$$

Wenn, was sich durch 2. Näherung in allen hier in Betracht kommenden Fällen sofort verifizieren lässt, die OH^-- und H^+-Konzentrationen zu vernachlässigen sind, so ergibt die Elektroneutralitätsbedingung

$$m_3 = m_1 - m_2/2. \tag{5}$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit der aus dem Quotienten von K_1 und K_2 folgenden

$$[HCO_3^-]^2/[CO_3^{2-}] = \frac{\gamma_2^2 m_2^2}{\gamma_3 (m_1 - (m_2/2))} = cP \cdot K_1/K_2 \tag{6}$$

ergibt sich die in m_2 quadratische Gleichung:

$$\frac{m_2^2}{m_1 - (m_2/2)} = cP \cdot K_1/K_2 \cdot \gamma_3/\gamma_2^2 \equiv \Pi. \tag{7}$$

Auflösung nach m_2 und Einführung dieses Wertes in (5) führt für das Löslichkeitsprodukt L_M zu:

$$L_M = \gamma_1\gamma_3 m_1 m_3 = 4\gamma_1\gamma_3 m_1 \{m_1 - (\Pi/8)[\sqrt{1 + (16\, m_1/\Pi)} - 1]\}. \tag{8}$$

Wenn wir der einfacheren Rechnung halber den Wurzelausdruck nach m_1 entwickeln und (m_1 ist klein!) bei m_1^2 abbrechen, erhalten wir schliesslich:

$$L_M = \frac{4}{\Pi}\, \gamma_1\gamma_2 m_1^3 .$$

Die γ_i-Werte interpolieren wir für die zutreffende Ionenstärke μ nach[1]) S. 329, Tabelle 8[2]); da eine einfache Rechnung (Formel 6)

[1]) Siehe Anm. 1, S. 64. [2]) Und zwar aus den Werten von Me^{2+} als Modellion für Ca^{2+} und Mg^{2+}, von NO_3^- für HCO_3^- und von SO_4^{2-} für CO_3^{2-}. Für

zeigt, dass praktisch nur Bicarbonat vorhanden ist, wird $\mu \sim 3m_1$ genommen. Innerhalb unseres Untersuchungsbereiches sind die Werte als temperaturunabhängig anzusehen, zumindest gilt dies für die stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten z. B. bei den gleichtypigen Elektrolyten $Ba(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$[1]).

Für die Ermittlung von Π erhalten wir die erforderlichen c-Werte, unter der allerdings nicht genau zutreffenden Annahme, dass letztere eine Funktion von μ allein sind, aus den Daten von GEFFCKEN (LANDOLT-B. V. Hw. I, S. 770):

$$c = c_0(1 - 0{\cdot}117\,\mu), \tag{10}$$

wobei die Werte für c_0 aus denen von BOHR und BOCK (ebenda, S. 768) umgerechnet sind.

Die so erhaltenen L-Werte für C und N für 25° sind als „L_{ber}" in Tabelle 2 mit den exakt (d. h. durch Extrapolation auf $P = O$) bestimmten thermodynamischen Löslichkeitsprodukten „L_{gef}" verglichen. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig und rechtfertigt die zugrundegelegten Annahmen. Dieselbe Genauigkeit wird demnach auch den aus unsern Löslichkeitsbestimmungen folgenden „L_{ber}"-Werten zukommen. Sie sind aber nur beim $CaCO_3$ genügend genau, um zur Auswertung der „Lösungswärme" zu berechtigen:

$$CaCO_{3\,fest} = Ca^{2+} + CO_3^{2-};\quad \Delta H = -3100 \pm 300 \text{ cal } (32°\text{ C}).$$

Der angegebene Wert für die Ionisationswärme des festen $CaCO_3$ kann dazu dienen, die Wärmetönung der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure zu kontrollieren, über die widersprechende Angaben vorliegen. Nach ROTH und CHALL (loc. cit.) gilt (vgl. S. 70)

$$C + 2\,H^+ = Ca^{2+} + (CO_2)_{1\,Atm} + H_2O;\quad \Delta H = -3680 \pm 5 \text{ cal } (50°) \tag{a}$$

bzw. bei Mitberücksichtigung des Wertes −3590 cal[2])

$$\Delta H = -3650 \pm 40 \text{ cal};$$

Nun fanden wir oben

$$C = Ca^{2+} + CO_3^{2-};\qquad \Delta H = -3100 \pm 300 \text{ cal.} \tag{b}$$

Aus (a) und (b) folgt:

$$CO_3^{2-} + 2\,H^+ = (CO_2)_{1\,Atm} + H_2O;\qquad \Delta H = -\ 535 \pm 340 \text{ cal.} \tag{c}$$

---

die konzentrierteren N-Lösungen haben wir unter der Annahme extrapoliert, dass innerhalb identischer μ-Intervalle, γ_1 dieselbe prozentuelle Änderung erfährt wie $\sqrt[3]{\gamma}$ bei $Ba(NO_3)_2$ nach den Angaben in der nächsten Fussnote.

[1]) REDLICH, O. und ROSENFELD, P., Ergänzungsband zu LANDOLT-B. V. (im Druck). Den Einblick in das Manuskript hat mir Herr REDLICH freundlichst ermöglicht. [2]) BACKSTRÖM, Landolt-B. V. Erg.-Bd. I, S. 820.

Weiter gilt[1])

$$H^+ + HCO_3^- = (CO_2)_{1\,Atm} + H_2O; \qquad \Delta H = \quad 2046. \tag{d}$$

Aus (c) und (d) folgt:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-; \qquad \Delta H = -2580 \pm 340 \text{ cal}. \tag{e}$$

Dieser abgeleitete Wert kann mit anderen vorliegenden Messungen verglichen werden. Aus kinetischen Messungen[2]) ergibt sich bei 20° C:

$$\Delta H = -2570 \text{ cal}.$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure erhalten wir

$$\Delta H = -2740 \pm 300 \text{ cal},$$

wenn wir für 18° C das Mittel der Werte von UNWEHR-BJERRUM und SEYLER-LLOYD[3]) $K_2 = 4{\cdot}45 \cdot 10^{-11}$ und bei 38° $K_2 = 6{\cdot}03 \cdot 10^{-11}$ (HASTINGS-SENDROY[3])) ansetzen. Die Übereinstimmung der drei auf verschiedenen Wegen gefundenen Werte für ΔH_e entscheidet gegen den aus der Neutralisationswärme der Kohlensäure abgeleiteten Wert

$$\Delta H = -4200 \text{ cal}^4),$$

wie auch gegen den mit unserem Resultat nicht verträglichen Wert $K_2 = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$ für 25° C von McCOY[5]).

Die Löslichkeitsdaten des N wurden mittels der Formel

$$m_1 = 0{\cdot}4344 - 0{\cdot}0111\,t + 0{\cdot}0_4953\,t^2$$

interpoliert, die — bei $\pm 0{\cdot}5\,\%$ Abweichung — sich besser bewährte als die anderweitig[6]) vorgeschlagene $m_1 = a/T + b$.

Die Aktivität des Wassers, w, haben wir bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Es beträgt $\log w$ für das gleichtypige $CaCl_2$ in 0·2 m Lösung beim Gefrierpunkt und wohl auch innerhalb unseres Temperaturbereiches $-0{\cdot}004$; der dadurch bedingte Fehler in L_N ist etwa 1 % und bei der Ausrechnung von ΔF_0 liegt er (verdünntere Lösungen!) mit etwa 3 cal unterhalb der Fehlergrenze.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Der noch ausständige Beweis der Druckunabhängigkeit des $q = a/b$ stützt sich darauf, dass auch dem D ein Löslichkeitsprodukt

$$L_D = abc^2 \tag{11}$$

zukommt. Im System a z. B. ($D + C$ als Bodenkörper) ist dann ausser (11) auch noch

$$L_C = ac \tag{12}$$

---

[1]) KAUKO, Y. und CARLSBERG, J., Z. Elektrochem. 41 (1935) 724. [2]) MUSIL, A., vgl. Landolt-B. V. Erg.-Bd. IIb, S. 1587. [3]) Landolt-B. V. Erg.-Bd. I, S. 648. [4]) Landolt-B. V. Hw. II, S. 1578. [5]) Landolt-B. V. Hw. II, S. 1120. [6]) Siehe Anm. 2, S. 72.

erfüllt. Kombination beider Gleichungen gibt

$$q_a = L_C^2 / L_D,$$

also unabhängig von c und (HCO_3^-) und damit auch unabhängig von P.

Bedeutung für die Löslichkeitsbestimmungen hat dieser Schluss nur dann, wenn sich — was auch sonst noch zu beweisen blieb — aus q die Ionenaktivitätskoeffizienten als untereinander gleich fortkürzen. Wieweit dies zutrifft, liesse sich auf Grund der für starke Mischelektrolyte geltenden Gesetzmässigkeiten[1]) abschätzen, doch fehlen die Daten für Mischlösungen aus *Ca*- und *Mg*-Bicarbonat. Die Tatsache aber, dass unsere bei der Berechnung der L-Werte gemachte Annahme $-\gamma_{Ca^{2+}} = \gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{Me^{2+}}$ — sich so gut bewährte, beweist, dass wir bei Gleichsetzung von

$$q = k/g - k$$

einen gegenüber den übrigen zu vernachlässigenden Fehler begehen.

Die Druckunabhängigkeit von q zeigt sich gut in den Werten von Tabelle 1, 38, 8°, a: trotz schwankender Einzelwerte sind die q-Werte identisch.

Auch die verschiedenen Sorten der einzelnen Bodenkörper führen, wie sich aus unsern Werten ergibt, zu identischen Resultaten. Es beweist dies die physikalisch-chemische Identität von „MK" und „MR", welch letzterer sich bei der seinerzeitigen röntgenographischen Untersuchung[2]) als echter Magnesit erwies. Die in die Tabelle aufgenommen, an einem *M* unbekannter Provenienz erhaltenen, Löslichkeitswerte von Bär[3]) sind nun um eine Grössenordnung kleiner als die von uns gefundenen. Demnach müsste der von Bär verwendete Magnesit eine stabilere Form des gewöhnlichen Magnesits darstellen. Eine Entscheidung wäre nur wieder durch Röntgenaufnahmen möglich. Doch scheint auch die Differenz zwischen unsern q-Werten (25°) und denen Bärs (17°) nicht durch einen grossen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit erklärbar, sondern wohl eher darauf zurückzuführen sein, dass bei der Schüttelmethode Bärs Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht war[4]).

---

[1]) Åkerlöf, G. und Thomas, H. C., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 593. Åkerlöf, G., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1439. [2]) Halla, F., Mh. Chem. **57** (1931) 1. [3]) Bär, O., loc. cit. [4]) Ein sich freiwillig bildendes Hydrat kommt als Erklärung für eine Löslichkeitserhöhung nicht in Betracht. Ausserdem erwies sich nach dem Versuch der vakuumgetrocknete Bodenkörper *M* von unveränderter Zusammensetzung.

Einführung der q-Werte aus Tabelle 1 in Formel (V) unter Weglassung der auf H_2O bezüglichen Grössen ergibt für die Reaktion

$$\left.\begin{aligned} D = C + M;\ \Delta F^0_{VI} &= 663 \pm 110 \text{ cal } (25^\circ \text{ C}) \\ &= 737 \pm 26 \text{ cal } (38{\cdot}8^\circ \text{ C}). \end{aligned}\right\} \quad \text{(VI)}$$

Der erste Wert ist für eine Festlegung des Temperaturkoeffizienten von ΔF^0_{VI} zu ungenau, die Heranziehung der Wärmetönungen auf Grund der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung geboten.

Nach S. 70 gilt:

$$\left.\begin{aligned} D + 4\,H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\,(CO_2)_{1\,Atm} + 2\,H_2O + Q_{VII};\\ Q_{VII} = 10020 \pm 150 \text{ cal} \end{aligned}\right\} \quad \text{(VII)}$$

$$\left.\begin{aligned} M + 2\,H^+ = Mg^{2+} + (CO_2)_{1\,Atm} + H_2O + Q_{VIII};\\ Q_{VIII} = 3500 \pm 200 \text{ cal}, \end{aligned}\right\} \quad \text{(VIII)}$$

ferner ist

$$\left.\begin{aligned} C + 2\,H^+ = Ca^{2+} + (CO_2)_{1\,Atm} + H_2O + Q_{IX};\\ Q_{IX} = 3680 \pm 5 \text{ cal}^1). \end{aligned}\right\} \quad \text{(IX)}$$

Aus (VII), (VIII) und (IX) folgt: $\Delta H_{VI} = -2840 \pm 350$ cal (etwa 25° C).

Daraus ergibt sich $\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = 10{\cdot}2 \pm 1{\cdot}34$

und schliesslich

$$\begin{aligned} \Delta F^0_{VI} &= 590 \pm 50 \text{ cal}; \quad \Delta H = 2840 \pm 350 \text{ cal } (25^\circ \text{ C}) \\ &= 740 \pm 30 \text{ cal}; \qquad\qquad\qquad\quad (38{\cdot}8^\circ \text{ C}). \end{aligned}$$

Wäre der Temperaturkoeffizient konstant, so ergäbe sich, dass der Tripelpunkt der Reaktion (VI) zwischen -34° und -48° C liegen muss.

Für die Dolomitisierungsreaktion

$$2\,CaCO_3 + Mg^{2+} = D + Ca^{2+} \quad \text{(XIII)}$$

ergibt sich aus

$$C = Ca^{2+} + CO_3^{2-}; \quad \Delta F^0_{XIV} = -RT \ln L_C \quad \text{(XIV)}$$

$$\begin{aligned} C + M = D; \qquad & -\Delta F^0_{VI} \\ Mg^{2+} + CO_3^{2-} = M; \quad & \Delta F^0_{XV} = RT \ln L_M \end{aligned} \quad \text{(XV)}$$

$$\Delta F^0_{XIII} = -\Delta F_{VI} + RT \ln L_M / L_C$$

und

$$\begin{aligned} \Delta F^0_{XIII} &= -190 \pm 50 + 1430 \log a/b \text{ cal bei } 38{\cdot}8^\circ \text{ C} \\ &= 120 \pm 30 + 1365 \log a/b \text{ cal bei } 25^\circ \text{ C}. \end{aligned}$$

---

[1]) ROTH und CHALL (loc. cit.), vgl. S. 70.

Nun beträgt im Meerwasser $a/b = 0{\cdot}197$[1]), mithin

$$\Delta F_{\text{XIII}} = -1150 \pm 50 \text{ cal bei } 25^\circ \text{ C}$$
$$= -\ 890 \pm 30 \text{ cal bei } 38{\cdot}8^\circ \text{ C}.$$

Die Dolomitisierungsreaktion ist also unter den im Meere herrschenden Temperatur- und Konzentrationsbedingungen ein freiwillig verlaufender Vorgang und die Abnahme der freien Energie fast ausschliesslich durch das Verhältnis $a/b = (Ca^{2+})/(Mg^{2+})$ bestimmt.

Das Löslichkeitsprodukt des Dolomits nach Gleichung (11) ergibt sich aus (VI), (XV) und (XIV):

$$\left.\begin{aligned} D &= Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\,CO_3^{2-}; \\ \Delta F^0_{\text{XVI}} &= \Delta F^0_{\text{VI}} - R\,T \ln L_M \cdot L_C = -R\,T \ln L_D. \end{aligned}\right\} \quad \text{(XVI)}$$

$$L_D = 10^{-\Delta F^0_{\text{VI}}/2{\cdot}3\,RT} L_M \cdot\ L_C = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-17} \text{ bei } 25^\circ \text{ C}$$
$$= 1{\cdot}8 \cdot 10^{-17} \text{ bei } 38{\cdot}8^\circ \text{ C}.$$

Die Löslichkeit des Dolomits (ohne Bodenkörperzusatz) wurde von MITCHELL[2]) bei verschiedenen P-Werten bestimmt. Zur Auswertung ist derselbe Weg wie bei der Berechnung der übrigen L-Werte einzuschlagen. Nur ist zu berücksichtigen, dass $m_1 = [Ca^{2+}] = [Mg^{2+}]$ und dass $m_3 = 2m_1 - m_2/2$. Formel (9) erhält dann die Gestalt

$$L_D = 256\,\gamma_1^2\,\gamma_3^2\,m_1^6/II^2. \qquad (13)$$

Die m_1-Werte MITCHELLS sind mit den übrigen zur Auswertung erforderlichen Hilfsgrössen in Tabelle 3 vereinigt.

Tabelle 3. Löslichkeiten für Dolomit allein bei verschiedenen P-Werten bei 25° C und daraus berechnete L_D-Werte. $c = 0{\cdot}0332$, $\mu \sim 6m_1$.

P	m_1 in mMol	γ_1	γ_2	γ_3	II	$L_D \cdot 10^{18}$
0·25	2·4	0·56	0·89	0·51	43·5	2·10
0·50	4·0	0·52	0·83	0·46	90·1	7·4
0·75	8·5	0·43	0·77	0·35	119·2	154
1·00	14·0	0·39	0·71	0·29	155·5	1920

[1]) BERLINER, A. und SCHEEL, K., Physikalisches Handwörterbuch. Berlin: J. Springer 1934. [1]) MITCHELL, A. E., J. chem. Soc. London **123** (1923) 1903 (Tab. VII). Letztere ist durch kleine Druckfehler entstellt; der erste und der letzte Wert unter „Total CO_2^-" müssen lauten: 0·0238 bzw. 0·071, da die c-Werte ersichtlicherweise nach $c = \dfrac{t - 2m_1}{P}$ berechnet sind, also unter Annahme ausschliesslicher Entstehung von CO_3^{2-} statt nach $c = \dfrac{t - 4m_1}{P}$, wie es bei der tatsächlich vorliegenden fast ausschliesslichen Bildung von HCO_3^- sein müsste.

Der starke Gang der L_D-Werte in Tabelle 3 würde im Sinne der grundlegenden Diskussion des Systems durch BÄR (loc. cit.) bedeuten, dass bei 25° — falls MITCHELLS Werte tatsächlich dem gesättigten Zustande entsprechen — das Gebiet kongruenter Löslichkeit (wo die Verbindungslinie LD in Fig. 1 die Kurve $\alpha-\beta$ schneidet) innerhalb des Druckintervalls $0{\cdot}50 < P < 0{\cdot}75$ Atm. liegt. Dem widersprechen nur scheinbar die Zahlen von KLÄHN[1]), der an verschiedenen Dolomiten bei $P = 1$ Atm. kongruente Löslichkeit fand; wie ein Vergleich mit unseren Werten zeigt, war bei seinen Versuchen Sättigung noch lange nicht erreicht.

Die Löslichkeitsbestimmungen in der γ-Phase ($D+N$ als Bodenkörper) sollten eine Kontrolle der erhaltenen ΔF_{VI}-Werte ermöglichen. Für die Reaktion (2) ergibt sich aus (V) unter sinngemässem Ersatz von β durch γ:

$$\Delta F_V^0 = {}^1/_2 R T \ln q_\alpha/q_\gamma. \qquad (V)$$

Andererseits folgt aber aus (VI), (X) und (IV) für die Reaktion (2):

$$\Delta F_V^0 = \Delta F_{VI}^0 + R T \ln L_N/L_M. \qquad (V')$$

Mit den Werten aus Tabelle 1 erhalten wir aus (V):

$$\Delta F_V^0 = 2300 \text{ cal bei } 25° \text{ und } 38{\cdot}8° \text{ C},$$

dagegen aus (V'):

$$\Delta F_V^0 = 590 + 1365 \cdot 2{\cdot}896 \sim 4600 \text{ cal bei } 25° \text{ C}$$
$$= 740 + 1430 \cdot 2{\cdot}686 \sim 4600 \text{ cal bei } 38{\cdot}8° \text{ C}.$$

Die Diskrepanz zwischen beiden Wertegruppen ist ausserordentlich gross, wenn auch das Vorzeichen dasselbe bleibt. Als einzige Erklärung scheint die folgende in Betracht zu kommen: Der Dolomit dürfte, ebenso wie die intermetallischen Phasen, einen Homogenitätsbereich besitzen, d. h. ein Konzentrationsintervall, in dem er im thermodynamischen Sinne Mischkristalle mit seinen Komponenten bildet. Bei der bekannten Form der Elementarzelle des Dolomits dürfte diese Mischkristallbildung darin bestehen, dass entweder ein gewisser, natürlich sehr kleiner, Anteil der Elementarzellen des ursprünglich vorhandenen Calcites nicht die für den Übergang in D. erforderliche Innenzentrierung durch Mg^{2+}-Ion erfahren hat, oder dass das Mg^{2+}-Ion, statt ins Zentrum des Calcit-Elementarrhomboeders in eine Ecke desselben eingetreten ist, mit anderen Worten, dass es Gebiete mit statistischer Besetzungsunordnung gibt. Diese

[1]) KLÄHN, H., Chemie der Erde 3 (1928) 453.

sind gegenüber dem idealen D.-Gitter instabil und müssen sich durch eine erhöhte Löslichkeit auszeichnen.

Diese Löslichkeitserhöhung wird sich sowohl auf das Ca^{2+}-Ion wie auch auf das Mg^{2+}-Ion erstrecken, nur bleibt die letztere in den γ-Lösungen gegenüber der an sich schon vorhandenen grossen Mg^{2+}-Konzentration unmerklich, wogegen die Zunahme des andern Ions in der erörterten Weise fühlbar wird. Neben den bisher beigebrachten Argumenten[1]) scheint diese Tatsache eine weitere Stütze für den Verbindungscharakter des D. zu sein.

Die in die Tabelle 1 aufgenommenen Werte von Bär (loc. cit.) hätten $\Delta F^0_{VI} = +1216$ cal für die Reaktion (VI) bei 17° C ergeben, also ein von dem unsern nicht allzusehr verschiedenes Resultat. Der Temperaturkoeffizient von ΔF_{VI} würde aber dabei das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, ein weiterer Grund, bei den Werten dieses Autors ein nicht erreichtes Sättigungsgleichgewicht anzunehmen.

Von geologischem Interesse könnte noch die Grössenordnung des äusseren Druckes ΔP sein, unter welchem bei einer gegebenen Temperatur $C+M$ im Gleichgewicht mit D stehen, bei welchem also der Dolomitzerfall in die Komponenten einzusetzen beginnt. Er ergibt sich aus:

$$\Delta F - \Delta P \cdot (\partial \Delta F/\partial P) = \Delta F - \Delta P \cdot \Delta V = \Delta F - \Delta P (V_C + V_M - V_D) = 0$$

und

$$\Delta P = \Delta F/(27{\cdot}57 + 36{\cdot}13 - 62{\cdot}62)\,0{\cdot}02423 = 590/0{\cdot}0262 = 2{\cdot}2 \cdot 10^4 \text{ Atm.}$$

bei 25° C,

wobei die Molekularvolumina nach Groth[2]) eingesetzt und cal in $cm^3 \cdot$ Atm. ausgedrückt wurden.

Wenn auch in entfernterem Zusammenhange mit unserem Problem stehend, seien hier noch zwei Änderungen der freien Energie angeführt, die sich aus bereits erwähnten Messungen ableiten lassen.

Aus der Löslichkeit des C in Wasser erhalten wir aus den Messungen[3]) unter Einführung der dort verwendeten Grösse ($f(m) = P^{1/3}/m$, $m = \sqrt[3]{m_1 m_2^2}$, mittlere Molarität von Ca^{2+} und HCO_3^-) für die Umsetzung:

$$CaCO_3 \text{ fest} + H_2O + CO_2 (P = 1 \text{ Atm.}) = Ca^{2+} + 2HCO_3^- ;$$
$$\Delta F^0_{XVII} = R\,T \ln f(O)^3 = 7953 \pm 12 \text{ cal } (25° \text{ C})$$

---

[1]) Onorato, E., Periodico Mineral. 1 (1930) 216. [2]) Groth, P., Chem. Krystallographie II, 201. Leipzig: Engelmann 1908. [3]) Frear, G. L. und Johnston, J., loc. cit.

($f(O) = 87{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$), in bester Übereinstimmung mit RANDALL[1]), der aus älteren Messungen 7980 cal berechnet.

Für die analoge Auflösung des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ erhalten wir aus den Messungen von KLINE[2]):

$$\Delta F^0_{\text{XVIII}} = 2879 \pm 17 \text{ cal } (25^\circ \text{ C}),$$

während sich in befriedigender Übereinstimmung damit aus älteren Werten 3160 cal ergibt[3]).

Zusammenfassung.

1. Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie von Doppelverbindungen (Zwei-Bodenkörpermethode) aus zwei Löslichkeitsbestimmungen wird angegeben. Sie ist allgemeinerer Anwendung fähig.

2. Ihre Anwendung auf das Problem der Dolomitbildung aus Calcit und Magnesit ergibt, dass diese bei 1 Atm. und Temperaturen über -34° C der freiwillig verlaufende Vorgang ist:

$\Delta F^0 = 590 \pm 50$ cal (25° C); $\Delta H = -2840 \pm 350$ cal (25° bis 32° C)
$= 740 \pm 30$ cal ($38{\cdot}8^\circ$ C); $\partial(\Delta F)/\partial T = 10{\cdot}2 \pm 1{\cdot}34$ cal.

3. Bei der Dolomitisierungsreaktion

$$2\,CaCO_3 + Mg^{2+} = D + Ca^{2+}$$

mit
$$\Delta F = -190 \pm 50 + 1430 \log Ca^{2+}/Mg^{2+} \text{ cal } (25^\circ \text{ C})$$
$$= 120 \pm 30 + 1365 \log Ca^{2+}/Mg^{2+} \text{ cal } (38{\cdot}8^\circ \text{ C})$$

wird die Richtung des Vorganges fast ausschliesslich durch das Konzentrationsverhältnis Ca^{2+}/Mg^{2+} in der Lösung bestimmt. Bei den im Meere herrschenden Temperatur- und Konzentrationsbedingungen verläuft die Dolomitisierung freiwillig.

4. Die von LEWIS und RANDALL eingeführten spezifischen Ionenaktivitätskoeffizienten haben sich bei der Ausrechnung von Löslichkeitsprodukten aus einem Löslichkeitswert bei eigenen und fremden Messungen sehr gut bewährt, wie durch Vergleichung mit exakt bestimmten Werten festgestellt werden konnte.

Als Löslichkeitsprodukte werden neu angegeben:

für $MgCO_3$: $1{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ bei 25°; $1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ bei $38{\cdot}8^\circ$ C;

für $CaCO_3$: $3{\cdot}83 \cdot 10^{-9}$ ($38{\cdot}8^\circ$ C); $W = +3100 \pm 300$ cal (Wärmetönung des Zerfalls der festen Substanz in Ionen).

für Dolomit: $3 \cdot 10^{-17}$ (25° C); $1{\cdot}8 \cdot 10^{-17}$ ($38{\cdot}8^\circ$ C).

[1]) RANDALL, M., Intern. Critic. Tables VII. 296. [2]) KLINE, W. D., loc. cit. [3]) Interpoliert nach RANDALL, loc. cit., S. 293.

5. Für die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure und für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ werden Interpolationsformeln angegeben.

6. Die Druckabhängigkeit der Dolomitbildung wird abgeschätzt.

7. Die Wärmetönung der Auflösung in 2 norm. HCl bei $\sim 20°$ C wurde ermittelt: für Dolomit „E" zu 10000 ± 150, für Magnesit „K" zu 3500 ± 200 cal.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Abel und meinem Kollegen Doz. Redlich für die fördernden Diskussionen zu danken, die ich mit ihnen über diesen Gegenstand führen konnte. Herrn Prof. Leitmeier gebührt mein Dank für die freundliche Beistellung von Mineralproben, ebenso der Kali-Chemie A.-G., Berlin, für die Beistellung von Präparaten.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

Juli 1935.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen unkongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten.

III. Mitteilung.

Von

Konstanty Hrynakowski und **Marja Szmyt.**

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 35.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine Besprechung der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Dreistoffsystemen, in denen unkongruent schmelzende Zweistoffverbindungen (mit verdecktem Maximum) auftreten. Nach einer kurzen allgemeinen Betrachtung des Kristallisationsganges in Systemen dieser Art erfolgt eine nähere Besprechung von zwei Systemen: 1. Salicylsäure—Harnstoff—Urethan, 2. Phenol—Harnstoff—Urethan. Die Systeme enthalten je zwei peritektische und einen eutektischen Punkt.

I. System: Salicylsäure—Harnstoff—Urethan. Die Zusammensetzung des I. Peritektikums beträgt 30·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 18·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 51·5 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur 68·0°. Das II. Peritektikum enthält 33·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 4·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 62·5 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur beträgt 34·2°. Der eutektische Punkt ist bei 36·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 2·5 Gewichtsproz. Harnstoff, 61·0 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur beträgt 26·0°.

II. System: Phenol—Harnstoff—Urethan. Der I. peritektische Punkt enthält 58·5 Gewichtsproz. Phenol, 8·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 33·5 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur beträgt 23·2°. Der II. peritektische Punkt enthält 57·5 Gewichtsproz. Phenol, 5·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 37·5 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur ist bei —3·5°. Das Eutektikum enthält 64·2 Gewichtsproz. Phenol, 0·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 35·8 Gewichtsproz. Urethan, sein Schmelzpunkt beträgt —24·0°.

In unserer letzten Arbeit geben wir eine Darstellung des Kristallisationsganges in Dreistoffsystemen, in denen kongruent schmelzende Zweistoffverbindungen auftreten. Die vorliegende Arbeit enthält eine Besprechung des Kristallisationsganges in Dreistoffsystemen mit unkongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen und zwar in den Systemen:

I. Salicylsäure—Harnstoff—Urethan,

II. Phenol—Harnstoff—Urethan.

In diesen Systemen treten je zwei Zweistoffverbindungen auf, die im Dreistoffsystem die Bildung von zwei peritektischen Punkten verursachen.

Theoretischer Teil.

Ein System mit einer unkongruent schmelzenden Verbindung und einem Peritektikum wurde schon in einer früheren Arbeit unseres Institutes diskutiert[1]).

Bevor wir an die Ergebnisse unserer Untersuchungen der oben angeführten Systeme gehen, wollen wir erst im allgemeinen den Kristallisationsgang an einem System ABC dieser Art besprechen (Fig. 1).

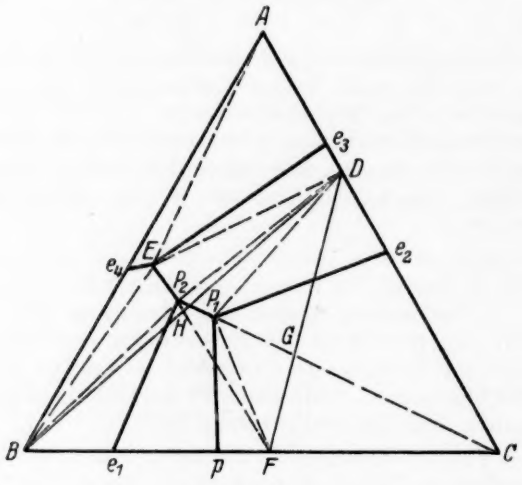


Fig. 1.

Die Punkte D und F entsprechen den Konzentrationen der Zweistoffverbindungen, Punkt F ist das verdeckte Maximum einer unkongruent schmelzenden Verbindung, deren Umwandlungspunkt sich in Punkt p befindet.

In diesem Dreistoffsystem kristallisieren primär fünf Kristallarten: aus den Schmelzen, deren Zusammensetzung dem Felde Ae_4Ee_3 entspricht — die Kristallart A; aus Schmelzen des Feldes $e_3De_2P_1P_2E$ erfolgt primär die Ausscheidung der Kristallart D, dem Felde e_2P_1pC entspricht die primäre Kristallisation von C, dem Felde $pP_1P_2e_1$ —

[1]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 33 bis 48.

die primäre Kristallisation der Verbindung F und dem Felde $e_1P_2Ee_4B$ — die primäre Ausscheidung der Kristallart B.

Je zwei Flächen der primären Kristallisation schneiden sich in räumlichen Kurven, längs derer sich die flüssigen Schmelzen im Gleichgewicht mit beiden Kristallarten befinden.

Zur Erläuterung des Kristallisationsganges verbinden wir miteinander die Punkte, deren Flächen der primären Kristallisation sich schneiden, und wir erhalten drei Teilsysteme: I. CDF, II. DBF, III. ABD. Ausserdem verbinden wir die Punkte, in denen sich drei Flächen der primären Kristallisation berühren, P_1, P_2 und E mit den entsprechenden Scheitelpunkten, also P_1 mit C, D und F, P_2 mit D, F und B, Punkt E mit A, B und D.

Nur die Schmelzen des Dreiecks ABD weisen in den Zeitabkühlungskurven den Haltepunkt der eutektischen Kristallisation auf. Die Schmelzen, deren Zusammensetzung dem Dreieck DBF entsprechen, erstarren während der peritektischen Temperatur von P_2, wobei die Zusammensetzung der erstarrenden Schmelze dem Punkte H entspricht, der auf der Verbindungslinie FP_2 und ihrem Schnittpunkt mit BD liegt[1]).

Die Schmelzen des Dreistoffsystems CDF erstarren in der peritektischen Temperatur von P_1, die Konzentration der erstarrenden Restschmelze entspricht Punkt G, dem Schnittpunkt von CP_1 und DF.

Die Schmelzen des Feldes FP_1D enthalten in ihren Zeitabkühlungskurven gleichfalls einen Haltepunkt bei der Temperatur des Punktes P_1; er wird durch die hier stattfindende peritektische Reaktion verursacht:

$$\text{flüssige Schmelze } s + C \rightleftarrows F + D.$$

Nach Aufzehrung der Kristallart C verschiebt sich die Zusammensetzung der flüssigen Schmelze während der eutektischen Kristallisation von F und D längs P_1P_2. Die vollständige Erstarrung der Schmelzen erfolgt bei der Temperatur des Punktes P_2.

In den Schmelzen des Feldes BP_2D findet während der Haltepunkte der Temperatur des Punktes P_2 folgende peritektische Reaktion statt:

$$\text{flüssige Schmelze } s + F \rightleftarrows D + B.$$

[1]) Masing, G., Ternäre Systeme. Leipzig 1933. S. 47.

Nach Aufzehrung der Kristallart F erfolgt die Ausscheidung der binären eutektischen Mischung $D-B$, wobei sich die Zusammensetzung der flüssigen Restschmelzen längs P_2E verschiebt. Die Schmelzen erstarren während der eutektischen Kristallisation.

Versuchsteil.

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Substanzen ausgeführt:

Salicylsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ . . .	Schmelzpunkt	156·6°
Harnstoff $CO(NH_2)_2$	„	131·8°
Urethan $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	„	49·0°
Phenol $C_6H_5 \cdot OH$	„	42·3°

I. System: Salicylsäure—Harnstoff—Urethan.

Das Zweistoffsystem Salicylsäure—Urethan enthält ein Eutektikum mit 37·5 Gewichtsproz. Salicylsäure und dem Schmelzpunkt 32·5°.

Die Daten für die Zweistoffverbindung Salicylsäure—Harnstoff wurden in unserer letzten Arbeit angegeben[1]). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108·0°, ihr Maximum bei 70·4° Gewichtsproz. Salicylsäure, die Eutektika des Systems bei 21·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 102·8°, II. bei 51·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 100·3°.

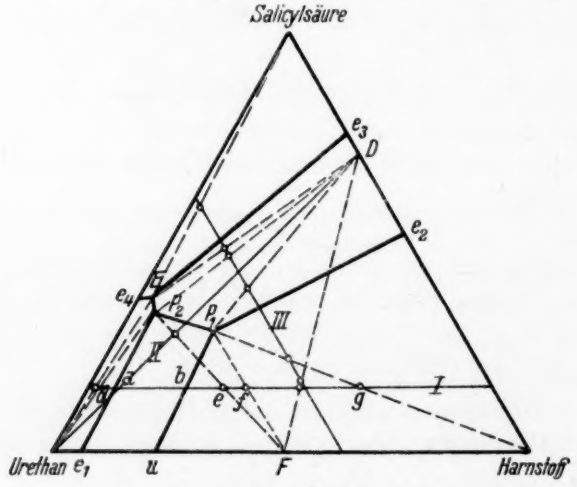


Fig. 2.

[1]) Hrynakowski, K. und Szmyt, M., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 62.

Im Zweistoffsystem Harnstoff—Urethan tritt eine unkongruent schmelzende Verbindung mit verdecktem Maximum auf[1]), deren Zusammensetzung 1 Mol Harnstoff : 1 Mol Urethan beträgt. Ihr Umwandlungspunkt befindet sich bei 82·0° und 20·0 Gewichtsproz. Harnstoff, das verdeckte Maximum bei 50·5 Gewichtsproz. Harnstoff. Das System enthält ein Eutektikum mit 98·0 Gewichtsproz. Harnstoff bei 45·0°.

In Fig. 2 ist das Konzentrationsdreieck des Dreistoffsystems abgebildet mit den eingezeichneten charakteristischen Punkten der Zweistoffsysteme. Die Linien I, II und III bezeichnen die weiter unten diskutierten Schnitte. Fig. 3 stellt das Diagramm eines Schnittes mit const 15 Gewichtsproz. Salicylsäure dar[2]). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die der primären Ausscheidung von drei Kristallarten entsprechen; längs $U\,a$ erfolgt während der ersten Haltepunkte der Temperatur in den Zeitabkühlungskurven die Kristallisation von Urethan, längs $a\,b$ von Kristallen der Verbindung F (Urethan-Harnstoff), längs $b\,H$ von Harnstoff. Punkt a, dessen Konzentration 5·0 Gewichtsproz. Harnstoff und dessen Temperatur 39·0° beträgt, liegt auf der Verbindungslinie des Punktes e_1 (Fig. 2) mit P_2; er entspricht dem thermischen Gleichgewicht der beiden Kristallarten Urethan und Verbindung F mit der flüssigen Restschmelze. Punkt b mit 19·0 Gewichtsproz. Harnstoff und 76·0° liegt auf der Verbindungslinie von Punkt u mit P_1.

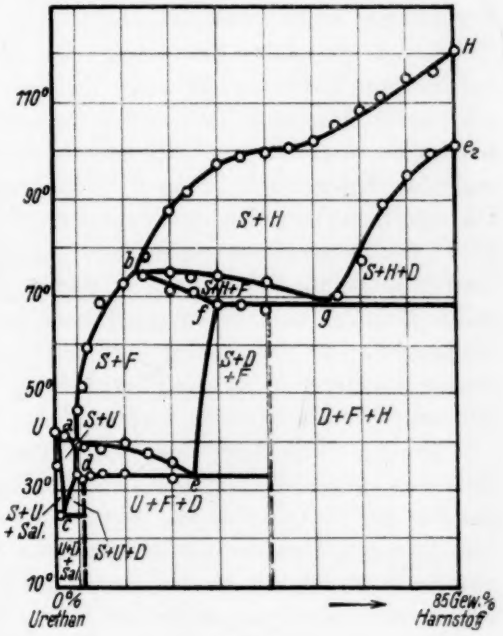


Fig. 3.

Aus den Schmelzen mit bis 2 Gewichtsproz. Harnstoff (Punkt c)

[1]) Adamanis, F., Roczn. Chem. **13** (1933) 359. [2]) Mitarbeit von Fräulein Maligorzata Materlikówna.

kristallisiert während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven die binäre eutektische Mischung Urethan—Salicylsäure. In Punkt c schneidet die Kurve der sekundären Kristallisation die eutektische Gerade und steigt dann nach Punkt d, dessen Konzentration 3 Gewichtsproz. Harnstoff und dessen Temperatur 34·2° beträgt. Punkt d liegt auf der Verbindungslinie des Scheitelpunktes „Urethan" mit Punkt P_2; bei d beginnt eine peritektische Gerade der Temperatur von Punkt P_2. Längs cd befinden sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Restschmelze die beiden Kristallarten Urethan und Verbindung D (Salicylsäure—Harnstoff).

Längs des Astes dae erfolgt die sekundäre Ausscheidung der eutektischen Mischung Urethan—Verbindung F. Punkt e mit 30·0 Gewichtsproz. Harnstoff ist der Schnittpunkt der Kurve mit der peritektischen Geraden und liegt auf der Verbindungslinie P_2F. Von e steigt die Kurve nach Punkt f der Konzentration 35·0 Gewichtsproz. Harnstoff, in dem eine zweite peritektische Gerade beginnt, die bei 68·0°, der Temperatur von Punkt P_1, verläuft. Punkt f liegt auf der Verbindungslinie FP_1. Längs ef erfolgt aus den Schmelzen die Kristallisation der binären eutektischen Mischung Verbindung D—Verbindung F. Die Verbindung F (Urethan—Harnstoff) ist eine unkongruent schmelzende Zweistoffverbindung, ihr Umwandlungspunkt in unserem Schnittdiagramm ist Punkt b.

In den Schmelzen des Konzentrationsgebietes von 19·0 bis 59·0 Gewichtsproz. Harnstoff reagieren während der zweiten Haltepunkte der Temperatur die ausgeschiedenen Harnstoffkristalle mit dem flüssigen Urethan der Restschmelze zu der Verbindung F. Die zweiten Haltepunkte werden durch das Freiwerden von Reaktionswärme verursacht; sie bilden die Kurve bg.

Nach Beendigung der Reaktion erfolgt längs bf die Ausscheidung von Kristallen der Verbindung F.

Längs ge_2 erfolgt sekundär die Kristallisation der binären eutektischen Mischung Harnstoff—Verbindung D.

Im Konzentrationsgebiet bis 7·0 Gewichtsproz. Harnstoff (bis zur Verbindungslinie der Punkte „D" und „Urethan", Fig. 2) erstarren die Schmelzen in der eutektischen Temperatur 26·0°; die Schmelzen mit von 3·0 bis 7·0 Gewichtsproz. Harnstoff weisen ausserdem in den Erstarrungskurven einen Haltepunkt bei 34·2° auf, während dessen folgende peritektische Reaktion stattfindet:

flüssige Schmelze s + Verbindung $F \rightleftarrows$ Urethan + Verbindung D.

Die Schmelzen des Konzentrationsbereiches von 7 bis 46·5 Gewichtsproz. Harnstoff erstarren bei der Temperatur des peritektischen Punktes (siehe theoretischer Teil).

Im Konzentrationsgebiet von 35·0 (Punkt f) bis 46·0 Gewichtsproz. Harnstoff findet während der Haltepunkte der Temperatur bei 68·0° die peritektische Reaktion des Punktes P_1 statt:

flüssige Schmelze s + Harnstoff $\rightleftarrows$ Verbindung F + Verbindung D.

Die Schmelzen, in denen die Konzentration von Harnstoff höher ist, erstarren bei der Temperatur des Peritektikums $P_1 = 68{\cdot}0°$.

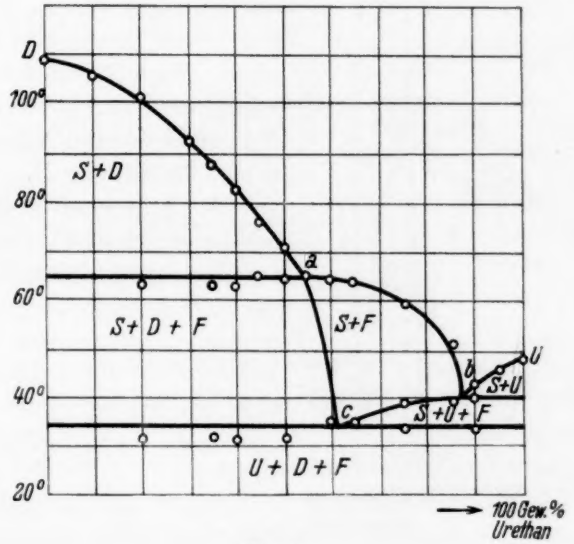


Fig. 4.

Fig. 4 stellt das Diagramm des Schnittes II dar[1]), der den Scheitelpunkt „Urethan" mit dem Maximum „D" der Verbindung Harnstoff—Salicylsäure verbindet. Die Linie schneidet drei Flächen der primären Kristallisation, die Kristallisationskurve besteht daher aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten a und b schneiden. Punkt a entspricht einem Gehalt von 55·0 Gewichtsproz. Urethan und der Temperatur 65·2°. Längs Da kristallisiert aus den Schmelzen primär die Verbindung D. Während der zweiten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven erfolgt die eutektische Kristallisation

[1]) Mitarbeit von Herrn Aleksander Szmidt.

der beiden Verbindungen F und D, wobei F nur nach vorherigem Zerfall der Verbindung D in Salicylsäure und Harnstoff durch die Reaktion des Harnstoffes mit Urethan entstehen kann. Der Schnitt stellt also ein quasi-binäres System dar.

Punkt b entspricht 87·0 Gewichtsproz. Urethan und 40·0°. Längs ab kristallisiert primär die Verbindung F; in den Schmelzen dieses Konzentrationsgebietes ist die Verbindung D vollständig in eine unkongruent schmelzende übergegangen.

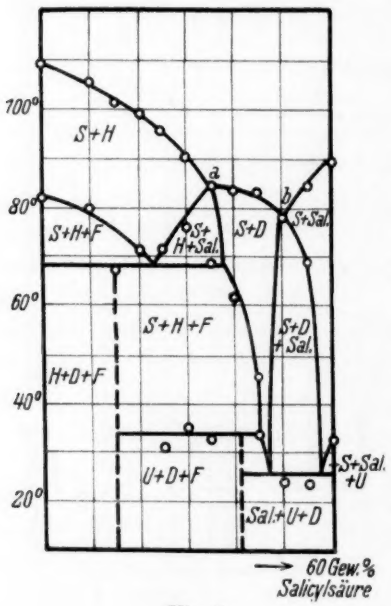


Fig. 5.

Die Kurve der sekundären Kristallisation fällt von a nach c und schneidet dort die peritektische Gerade der Temperatur 34·2°, dann steigt sie nach Punkt b. Längs cb erfolgt die sekundäre Ausscheidung der eutektischen Mischung Urethan—Verbindung F.

Alle Schmelzen dieses Schnittes erstarren bei 34·2°, der Temperatur des peritektischen Punktes P_2; die Zusammensetzung der erstarrenden Restschmelze entspricht Punkt c, der auf der Verbindungslinie von Punkt P_2 mit Punkt F liegt (siehe theoretischen Teil dieser Arbeit).

Fig. 5 ist das Diagramm des Schnittes III mit const 40 Gewichtsproz. Urethan[1]), also parallel zur Dreiecksseite Harnstoff—Salicylsäure ausgeführt. In diesem Schnittdiagramm sind die Existenzbereiche der beiden peritektischen sowie der eutektischen Geraden besonders deutlich ersichtlich.

Nach Zusammenstellung der Ergebnisse der Schnittdiagramme wird das vollständige Konzentrationsdreieck des Dreistoffsystems erhalten. Es enthält zwei peritektische Punkte, I. bei 30·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 18·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 51·5 Gewichtsproz. Urethan und 68·0°, II. bei 33·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 4·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 62·5 Gewichtsproz. Urethan und 34·2° und

[1]) Mitarbeit von Frl. Mg. Irena Estkowska.

einen eutektischen Punkt mit 36·5 Gewichtsproz. Salicylsäure, 2·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 61·0 Gewichtsproz. Urethan und 26·0°.

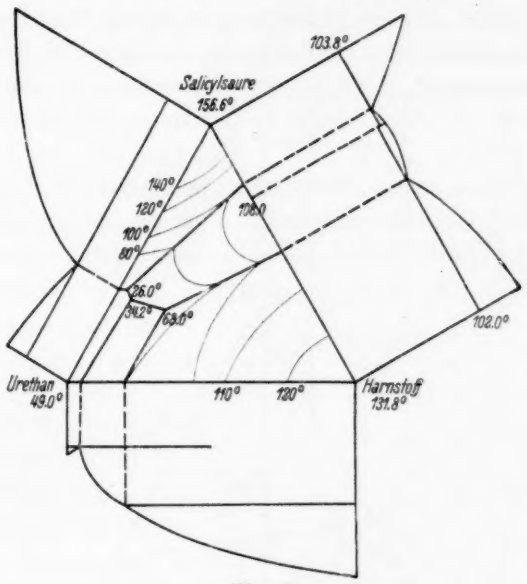


Fig. 6.

II. System: Phenol—Harnstoff—Urethan.

Das Zweistoffsystem Phenol—Harnstoff enthält eine unkongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1 Mol Phenol : 1 Mol Harnstoff[1]); ihr verdecktes Maximum befindet sich bei 60·9 Gewichtsproz. Phenol, der Umwandlungspunkt bei 74·3 Gewichtsproz. Phenol und 60·0°, der eutektische Punkt bei 97·0 Gewichtsproz. Phenol und 36·0°.

Die unkongruent schmelzende Zweistoffverbindung Harnstoff—Urethan wurde oben besprochen.

Im Zweistoffsystem Phenol—Urethan tritt ein Eutektikum mit 63·5 Gewichtsproz. Phenol und −23·9° auf[2]).

Wir wollen im folgenden den Kristallisationsgang in diesem Dreistoffsystem an Hand von Schnittdiagrammen besprechen.

In Fig. 7 ist das Konzentrationsdreieck mit den eingezeichneten eutektischen und Umwandlungspunkten der Zweistoffsysteme sowie den unten besprochenen Schnitten I und II dargestellt. Die Punkte *F*

[1]) Puschin, N. A. und König, D., Mon. Chem. **49** (1928) 75.

[2]) Mascarelli und Pestalozza, Rend. Accad. Lincei **17**, I (1907) 602.

und D entsprechen den verdeckten Maximen der Verbindungen Harnstoff—Phenol und Harnstoff—Urethan.

Die Kristallisation der Schmelzen in diesem Dreistoffsystem verläuft ähnlich wie in dem vorher besprochenen. Das System zerfällt in drei Teilsysteme: I. Harnstoff—Verbindung F—Verbindung D, II. Verbindung F—Verbindung D—Urethan, III. Urethan—Verbindung F—Phenol.

Die Haltepunkte der eutektischen und peritektischen Kristallisation in den Zeitabkühlungskurven konnten leider nicht in allen Schmelzen der unten besprochenen Schnitte erfasst werden, da die

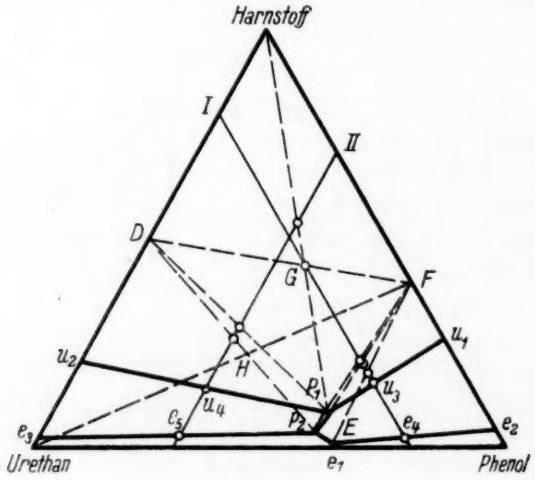


Fig. 7.

Schmelzen sehr zu Unterkühlung neigten. Wenn wir trotzdem die Grenzen der Felder angeben, in denen sich die flüssigen Schmelzen mit den ausscheidenden Kristallarten im Gleichgewicht befinden, so geschieht dies an Hand der Untersuchungsergebnisse von 18 Schnittdiagrammen, in denen die einzelnen Felder mehr oder weniger deutlich unterschieden wurden.

Fig. 8 stellt das Diagramm von Schnitt I mit const 20 Gewichtsproz. Urethan dar[1]). Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten e_4 und u_3 schneiden. Punkt e_4 entspricht 1·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 4·5°. Aus den Schmelzen mit bis 1·5 Gewichtsproz. Harnstoff erfolgt primär die Ausscheidung

[1]) Mitarbeit von Frl. Mg. Janina Stockówna und Herrn Juljusz Majewski.

von Phenolkristallen. Längs $e_4 u_3$ kristallisiert primär die Verbindung F (Harnstoff—Phenol); Punkt u_3 entspricht 15·5 Gewichtsproz. Harnstoff und 45·0°. Aus den Schmelzen mit mehr als 15·5 Gewichtsproz. Harnstoff kristallisiert dieser primär. Die in den Schmelzen während des Fallens der Temperatur herrschenden Phasengleichgewichte sind im Diagramm durch die Anfangsbuchstaben der ausscheidenden Kristallarten bezeichnet, s bedeutet „flüssige Schmelze".

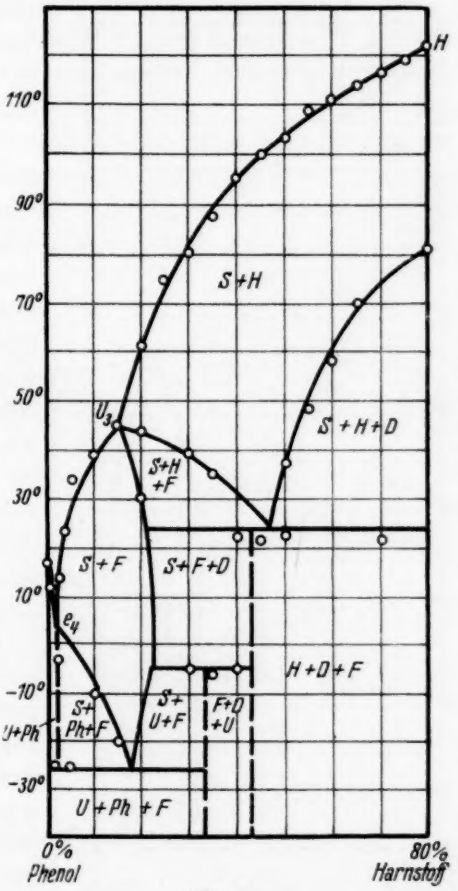


Fig. 8.

Den am meisten komplizierten Kristallisationsgang weisen die Schmelzen von 21·3 bis 22·3 Gewichtsproz. Harnstoff auf. Sie gehören dem Teildreieck FP_1P_2 (Fig. 7) an. Während der ersten Haltepunkte der Temperatur in den Erstarrungskurven erfolgt in ihnen die Kristallisation von reinem Harnstoff, die zweiten Haltepunkte verursacht die Reaktion der flüssigen Schmelze mit ausgeschiedenem Harnstoff zur Verbindung F. Während der dritten Haltepunkte findet die peritektische Reaktion von Punkt P_1 statt:

$$s + \text{Harnstoff} \rightleftarrows \text{Verbindung } F + \text{Verbindung } D. \quad (1)$$

Nach der Aufzehrung der Harnstoffkristalle erfolgt während der vierten Haltepunkte die eutektische Kristallisation der beiden Verbindungen F und D; die Konzentration der flüssigen Restschmelze verschiebt sich dabei längs P_1P_2. Während der peritektischen Temperatur von Punkt P_2 findet die zweite peritektische Reaktion statt:

$$s + \text{Verbindung } D \rightleftarrows \text{Urethan} + \text{Verbindung } F. \quad (2)$$

Die vollständige Erstarrung der Schmelzen erfolgt während der eutektischen Temperatur $-24{\cdot}0°$.

Die beiden peritektischen Reaktionen (1) und (2) finden in den Schmelzen des Konzentrationsgebietes von $21{\cdot}3$ bis $32{\cdot}5$ Gewichtsproz. Harnstoff statt, da dieses Gebiet beiden Teildreiecken FP_1D (Reaktion 1) und FP_2-Urethan (Reaktion 2) angehört.

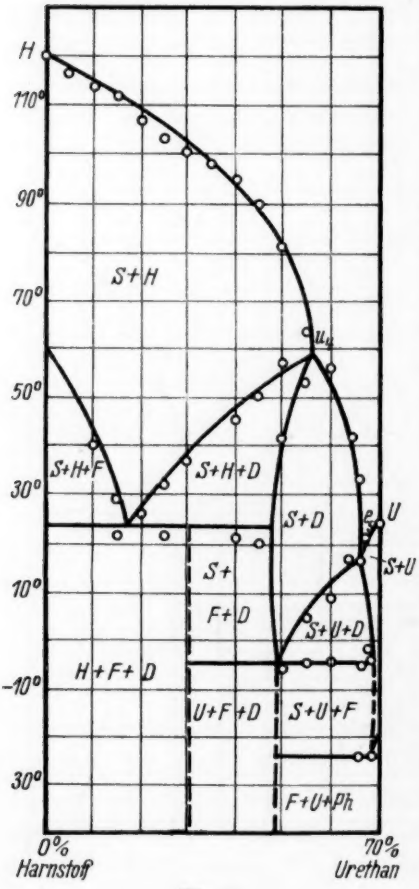


Fig. 9.

Fig. 9 stellt das Diagramm eines Schnittes II mit const 30 Gewichtsproz. Phenol[1]) dar. Die Kristallisation verläuft ähnlich wie in Schnitt I, da das Zweistoffsystem Harnstoff—Urethan, zu dem der Schnitt parallel ausgeführt wurde, auch eine unkongruent schmelzende Verbindung mit Umwandlungspunkt enthält.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, die sich in zwei Punkten u_4 und e_5 schneiden. Punkt u_4 entspricht der Konzentration $56{\cdot}5$ Gewichtsproz. Urethan und $58{\cdot}0°$, Punkt e_5 entspricht $67{\cdot}0$ Gewichtsproz. Urethan und $16{\cdot}5°$. Längs Hu_4 kristallisiert aus den Schmelzen primär Harnstoff, längs u_4e_5 erfolgt die primäre Ausscheidung der Verbindung D (Harnstoff – Urethan), längs e_5U — die primäre Kristallisation von Urethan. Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig während des Kristallisationsganges in diesem Schnittdiagramm sind aus den Bezeichnungen der Felder ersichtlich, deren Begrenzung die Kristallisationskurven bilden.

Aus den Untersuchungsergebnissen der Schnittdiagramme erfolgt

[1]) Mitarbeit von Herrn Edmund Makowski.

die Bestimmung des Dreistoffsystems. Es enthält zwei peritektische und einen eutektischen Punkt.

Das erste Peritektikum enthält 8·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 33·5 Gewichtsproz. Urethan und 58·5 Gewichtsproz. Phenol, seine Temperatur beträgt 23·2°.

Das zweite Peritektikum enthält 5·0 Gewichtsproz. Harnstoff, 57·5 Gewichtsproz. Phenol, 37·5 Gewichtsproz. Urethan, seine Temperatur ist bei −3·5°.

Die Zusammensetzung des Eutektikums beträgt 0·5 Gewichtsproz. Harnstoff, 64·2 Gewichtsproz. Phenol, 35·8 Gewichtsproz. Urethan, sein Schmelzpunkt ist bei −24·0°. In Fig. 10 ist das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck dargestellt.

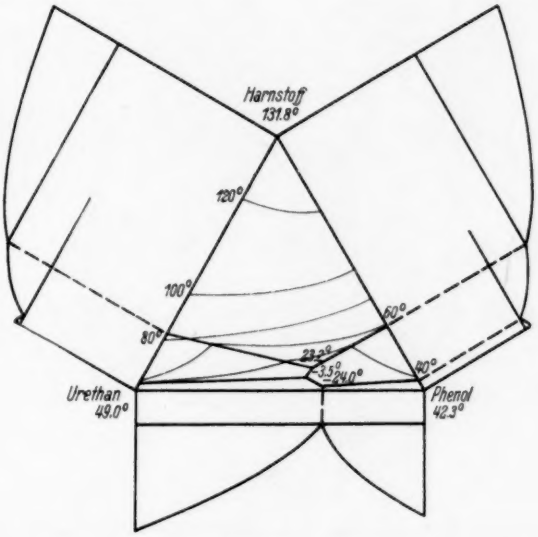


Fig. 10.

Das Raumdiagramm und der Zustandsraum der unkongruent schmelzenden Verbindung.

In Fig. 11 ist das Raumdiagramm des Dreistoffsystems dargestellt[1]). Die Temperaturen der Umwandlungspunkte in den Zweistoffsystemen fallen in das Innere des Dreistoffsystems hin zu tieferen Temperaturen ab und bilden räumliche Kurven, von denen sich die

[1]) Mitarbeit von Herrn Henryk Staszewski.

Flächen des Beginnes der Kristallisation weiter zu den eutektischen Kurven hin senken. Die beiden Umwandlungskurven schneiden sich im peritektischen Punkt P_1 (siehe S. 95). Die Fläche $U_1P_1P_2Ee$ ist die Fläche der primären Kristallisation der unkongruent schmelzenden Verbindung F (Harnstoff—Phenol). Der Raum der F-Kristalle verbreitet sich jedoch während des Fallens der Temperatur (Fig. 12a und b), da der aus den Schmelzen des Feldes FP_1U_1 (Fig. 7) primär kristallisierende Harnstoff während der Umwandlungstemperatur mit dem flüssigen Phenol der Restschmelze reagiert und restlos zu der Verbindung F aufgezehrt wird.

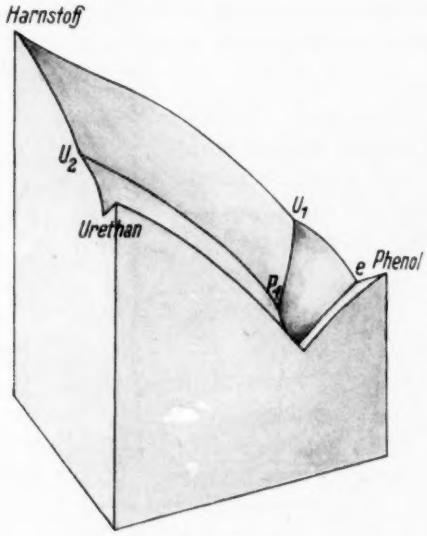


Fig. 11.

In Fig. 13 sind Fragmente von drei Schnittdiagrammen dargestellt, die parallel zur Dreiecksseite Harnstoff—Phenol ausgeführt worden sind und die Felder der Kristallisation von reiner Verbindung F (Harnstoff—Phenol) enthalten. Aus diesen Feldern ist ersichtlich, wie aus den Schnittdiagrammen der Kristallisationsraum der Verbindung F (Fig. 12b) erhalten wurde. In Fig. 12b sind die Konzentrationen der hier angeführten Schnitte angedeutet.

Längs der Fläche AP_1P_2EB (Fig. 12b) grenzt der Kristallisationsraum an die flüssige Schmelze, längs AP_1p_1 an den Raum der Reaktion von kristallinischem Harnstoff mit flüssigem Urethan zur Verbindung F. Die Fläche $p_1P_1P_2p_2$ stellt die Grenze gegen den Raum der binären eutektischen Kristallisation der beiden Verbindungen F und D

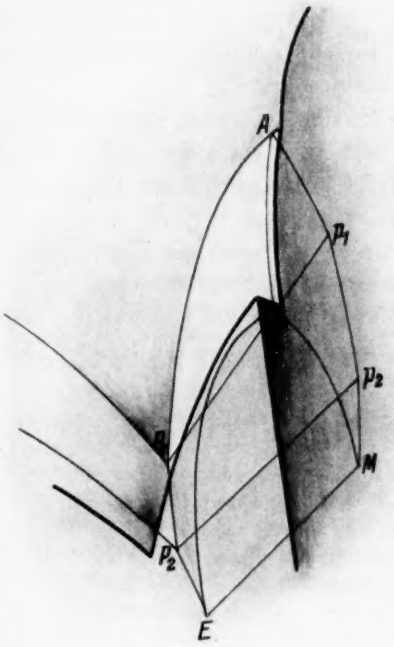


Fig. 12a.

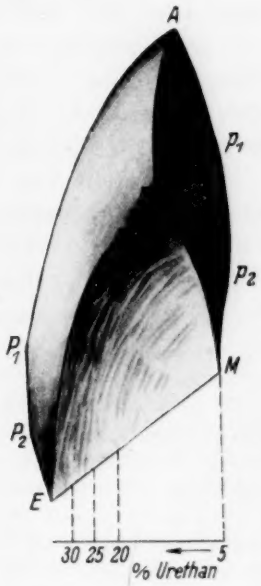


Fig. 12b.

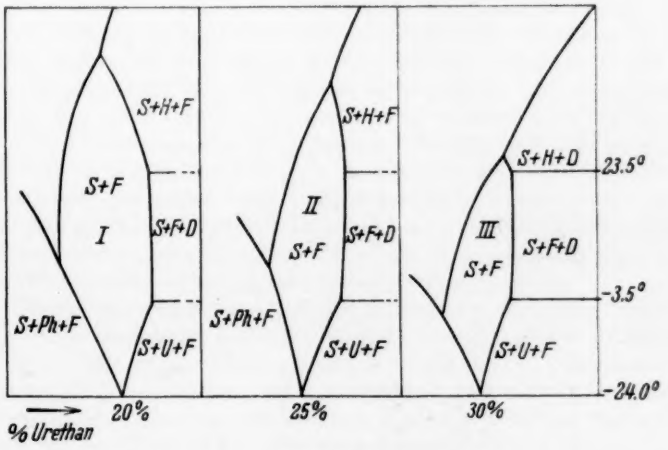


Fig. 13.

(Harnstoff—Phenol und Harnstoff—Urethan) dar, die Fläche p_2P_2EM die Grenze gegen den Raum der binären eutektischen Kristallisation von Urethan und der Verbindung F. Längs MBE grenzt der Kristallisationsraum von F an den Raum der binären eutektischen Kristallisation von Phenol und der Verbindung F.

Der Kristallisationsraum verengt sich keilförmig zur eutektischen Temperatur des Dreistoffsystems hin. Die Spitze des Keiles befindet sich auf der Verbindungslinie FE (Fig. 7) des verdeckten Maximums F mit dem eutektischen Punkt E.

Einen ähnlichen Kristallisationsraum weist die Verbindung D (Harnstoff—Phenol) auf. In diesem Kristallisationsraum liegt die Spitze des Keiles auf der Verbindungslinie des verdeckten Maximums D (Fig. 7) mit dem Peritektikum P_2, in dem die Kristallisation von D ihren Abschluss findet.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.

September 1935.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale.

II. Die Untersuchung eines gekoppelten Redoxgleichgewichtes durch photoelektrische Lichtextinktionsmessung.

Von

Gustaf Holst.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 35.)

1. Das „gekoppelte" Redoxgleichgewicht: Methylenblau + Phenylhydrazinsulfonat $\rightleftarrows$ Leukomethylenblau + Benzoldiazosulfonat wurde durch photoelektrische Lichtextinktionsmessung bei 20° in 0·010 norm. *HCl* studiert und die Gleichgewichtskonstante unter den näher präzisierten Versuchsbedingungen bestimmt.

2. Es wurde festgestellt, dass die Methylenblauextinktion für $\lambda = 546$ mμ sich nicht im Sinne des BEERschen Gesetzes änderte. Der molekulare Extinktionskoeffizient sinkt von etwa 8000 bis 6000 mit abnehmender Farbstoffkonzentration innerhalb des Bereiches $5 \cdot 10^{-5}$ bis $0{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter in 0·010 norm. *HCl*.

3. Es wurde ferner eine erhebliche Einwirkung auf die Methylenblauextinktion durch das Diazosulfonat, zumal bei dessen höheren Konzentrationen, gefunden, was sich auf eine chemische Wechselwirkung zurückführen liess. Für das Hydrazinsulfonat war keine derartige Einwirkung zu bemerken.

4. Es wurde festgestellt, dass das untersuchte Gleichgewicht in erheblichem Masse lichtempfindlich ist, und dass sich nur für die Dunkelreaktionen eine Gleichgewichtskonstante im Sinne des Massenwirkungsgesetzes durch Extrapolation aus den zeitlich geregelten Extinktionsmessungen auswerten liess. Die Konstante des von beiden Seiten eingestellten Gleichgewichtes wurde im Mittel zu 8·2 gefunden.

5. Es wurde die nach der Bestrahlung des Reaktionsgefässes mit Licht verschiedener Spektralgebiete hervorgerufene Gleichgewichtsverschiebung durch photoelektrische Lichtextinktionsmessung zeitlich verfolgt. Dabei wurde die vor der Bestrahlung gemessene Extinktion genau zurückerhalten und somit festgestellt, dass wir es hier mit reversiblen photochemischen Reaktionen zu tun haben.

6. Interessanterweise ergab sich, dass die Verschiebungsrichtungen des Gleichgewichtes bei der Bestrahlung mit Licht verschiedener Enden des sichtbaren Spektralgebietes entgegengesetzt waren („photochemischer Antagonismus" nach MAX TRAUTZ), und so, dass bei der Bestrahlung mit blauem Licht ($CuSO_4$-Filter) eine Verschiebung gegen grössere, mit gelbem Licht (Tartrazinfilter) gegen kleinere Methylenblaukonzentrationen im Gleichgewicht erhalten wurde.

7. Bemerkenswerterweise zeigte sich ferner, dass das unter vollständigem Lichtausschluss eingestellte Redoxgleichgewicht seine Extinktion im Messapparat gegen kleinere oder grössere Werte veränderte je nach dem im Dunkelgleichgewicht befindlichen *Mb*-Konzentration, und so, dass bei den grösseren *Mb*-Konzentrationen die Extinktion sank, und bei den kleineren stieg, um in beiden Fällen einen bestimmten Endwert zu erreichen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war beim richtigen Arbeiten vorzüglich, und das Dunkelgleichgewicht tagelang haltbar.

8. Das Methylenblau-Leukomethylenblaupotential und dessen Temperaturkoeffizient wurden bei einer totalen Farbstoffkonzentration von 10^{-4} Mol/Liter in 0·010 norm. *HCl*, $p_H = 2{\cdot}0$, durch Messungen bei 20·0°, 30·0° und 40·0° bestimmt. Der Temperaturkoeffizient wurde zu −0·00073 Volt/Grad, gleich demjenigen des Hydrazin-Diazosulfonatsystems, gefunden. Der bei 30° bestimmte Potentialwert war um 0·011 Volt negativer als der nach W. M. Clark und Mitarbeiter für diesen p_H berechnete Wert.

9. Die Potentialdifferenz ΔE_0 der beiden miteinander reagierenden Redoxsysteme wurde innerhalb des Temperaturbereiches 20° bis 40° als konstant und gleich 0·027 Volt gefunden, was eine Gleichgewichtskonstante von 8·5 bei 20° entspricht. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus den Extinktionsmessungen berechneten, während sich nach Clark ein viel grösserer (etwa doppelt so hoher) Wert ergibt.

10. Es wurde die Einwirkung der totalen Methylenblaukonzentration auf die Gleichgewichtskonstante untersucht und die gefundenen Resultate als eine Änderung des *Mb*—*Lmb*-Potentials im Sinne Clarks gedeutet.

11. Schliesslich wurden die gefundenen Resultate vom Standpunkte der Thermodynamik diskutiert und auf die Proportionalität zwischen der Wärmetönung und der Differenz der Redoxpotentiale hingewiesen.

Einleitung.

In der ersten Abhandlung dieser Reihe[1]) wurde über das Redoxpotential des Systems: Phenylhydrazinsulfonat—Benzoldiazosulfonat berichtet. Dieses Redoxsystem verdient in verschiedener Hinsicht ein besonderes Interesse. Erstens besitzen die Komponenten eine unter derartigen Verbindungen selten zu findende Stabilität in den verschiedensten wässerigen Lösungen; zweitens ist die Tendenz des Systems, ein stabiles und reproduzierbares Potential an einer indifferenten Metallelektrode (*Pt*, *Au*) spontan auszubilden, unter normalen[2]) Versuchsbedingungen sehr klein, wodurch eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit gewissen überaus reaktionsträgen, physiologisch interessanten Redoxsystemen, deren elektromotorische Tätigkeit nur durch eine spezifisch enzymatische Aktivierung hervorgerufen wird, hervortritt; drittens wird durch die Gegenwart bestimmter Redoxfarbstoffkatalysatoren (als Wasserstoffakzeptoren) eine Gleichgewichtseinstellung ermöglicht, was für die „physiologischen" Systeme ebenfalls charakteristisch ist; viertens hat das Potential (E_0) in bezug auf eine Wasserstoffelektrode von 1 Atm. Druck in

[1]) Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 1 bis 19. [2]) Unter normalen Versuchsbedingungen verstehe ich: Zimmertemperatur (etwa 20°) und verdünnte (etwa 0·005 bis 0·020 mol.) Lösung der Komponenten.

einer Lösung von derselben Wasserstoffionenaktivität einen, bei konstanter Temperatur, unveränderlichen Wert.

Ganz besonders interessant waren die Beziehungen des Systems zum Methylenblau—Leukomethylenblausystem, das in zahllosen physiologischen Arbeiten eine hervorragende Rolle spielt[1]). Leider sind unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff trotz unzähligen Bemühungen sehr lückenhaft. Insbesondere ist es schwierig, ein chemisch gut definiertes Präparat darzustellen. Die Handelspräparate besitzen zumeist die Zusammensetzung eines Chlorides, wobei jedoch merkwürdigerweise das Chlor durch $AgNO_3$ nicht ohne weiteres gefällt wird[2]). Als das einfachste analytische Kriterium dient das titanometrisch ermittelte Äquivalentgewicht, das überraschenderweise für drei verschiedene Präparate innerhalb 2 bis 3% übereinstimmend war und zu rund 200 gesetzt werden kann. Das von mir in den vorliegenden Versuchen verwendete Präparat war „Methylenblau medic. $ZnCl_2$-frei" von E. Merck und hatte ein Äquivalentgewicht von 201·5. Durch 2 bis 3stündiges Trocknen bei 105° oder in Vakuum über P_2O_5 während mehreren Tagen verlor der Farbstoff 20·0% Wasser. Wenn wir diesen Wassergehalt abziehen, ergibt sich für das Molekulargewicht des wasserfreien Farbstoffes etwa 322, was ziemlich gut mit der Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Mol.-Gew.: 320) übereinstimmt.

Durch die Untersuchungen von Clark und Mitarbeiter[3]) besitzen wir über die Potentialfunktionen des Systems ziemlich gute

[1]) Ich möchte es deshalb an dieser Stelle nicht unterlassen, einen einfachen Reagensglasversuch zu besprechen, der in überaus eindrucksvoller Weise die Verhältnisse der Redoxpotentiale und Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen zeigt.

Wenn man zu einer luftfreien Lösung des Redoxsystems im Gleichgewicht mit Methylenblau—Leukomethylenblau bei einer bestimmten Wasserstoffionenaktivität ($p_H \sim 2$ bis 3) tropfenweise etwa 5 norm. *HCl* setzt, wird die Methylenblaulösung sofort entfärbt; ebenso, aber nicht so schnell (sondern vielmehr erst nach vorübergehender Farbvertiefung), wenn man 5 norm. *NaOH* hinzutropft. Wenn wir also zu einer (am besten luftfreien) Lösung des Redoxsystems in etwa 1 norm. *HCl* Methylenblaulösung setzen — in stark (z. B. 5 norm.) saurer Lösung wird Methylenblau durch das Phenylhydrazinsulfonat auch bei Gegenwart von Luft schnell entfärbt — wird diese sofort entfärbt; wenn wir nun zu dieser Lösung allmählich *NaOH*-Lösung tropfenweise setzen, sehen wir bald die blaue Farbe auftreten, deren Intensität zuerst wächst, um später abzunehmen und schliesslich ganz zu verschwinden. [2]) Vgl. Clark und Mitarbeiter, „Studies on oxidation-reduction", S. 204. [3]) Clark, W. M., Cohen, B and Gibbs, H. D., „Studies on oxidation-reduction", VIII. Methylenblue. Hygienic Laboratory Bull. Nr. 151. U. S. Public Health Service, Washington 1928.

Auskunft; jedoch sind die Schwierigkeiten, gut reproduzierbare Resultate zu erhalten, oft sehr gross, und man muss mehrere störende Umstände — ich nenne nur die Adsorption der Komponenten an den Gefässwänden und die Schwerlöslichkeit der Leukoverbindung in den schwach sauren, neutralen und alkalischen Lösungen, wie sie in fast allen physiologischen Arbeiten vorhanden sein werden — berücksichtigen, damit man nicht verfälschte Resultate erhalten wird.

Es schien nun für eine Untersuchung über das Gleichgewicht:

$$\text{Methylenblau} + \text{Phenylhydrazinsulfonat} \rightleftarrows \text{Leukomethylenblau} + \text{Benzoldiazosulfonat}$$

in saurer Lösung, speziell in 0·010 norm. HCl, $p_H = 2{\cdot}0$, günstig, dass wir bei den verwendeten Konzentrationen der Reaktionskomponenten von den obenerwähnten Schwierigkeiten grösstenteils frei sind, was die Erreichung eines Gleichgewichtes in homogenem System — wie es in den enzymatisch aktivierten Redoxsystemen wohl kaum vorliegen dürfte — gewährleistet.

Ich habe mir deshalb als nächstes Ziel gesetzt, dieses Gleichgewicht etwas genauer zu studieren, und als Arbeitsverfahren die Methode der photoelektrischen Lichtextinktionsmessung gewählt. Dieses Verfahren, das — soweit mir bekannt ist — noch niemals für das nähere Studium eines Redoxgleichgewichtes verwendet worden ist, bildet eine wertvolle Ergänzung zu den Potentialmessungen. Zugleich habe ich auch das Redoxpotential des Farbstoffsystems bei drei Temperaturen gemessen, um über dessen Lage und Temperaturkoeffizienten Aufschlüsse zu erhalten. Man gewinnt so die Möglichkeit, die beiden durchaus verschiedenen Methoden miteinander zu vergleichen und sie in Beziehung zueinander zu setzen.

Die Versuchsapparatur und Messmethodik.

Die verwendete Apparatur und die Prüfung derselben ist kürzlich an anderer Stelle von S. Bodforss[1]) beschrieben; ich soll deshalb hier nur ihre Hauptzüge kurz wiedergeben.

An den beiden Enden einer 80 cm langen horizontalen Stahlachse sind zwei gegen seitliches Licht abgeschirmte Selensperrschichtphotozellen, Tungsram Typus S 41, auf Haltern, die in horizontaler und vertikaler Richtung verschiebbar sind, befestigt. An der Mitte der Stahlachse sitzt in einem Gehäuse eine 25 Watt Quecksilberhochdrucklampe von Schott u. Gen., deren durch zwei Linsen parallelgerichtetes Licht nach geeigneter Abblendung und Filtrierung auf die beiden Photo-

[1]) Bodforss, S., Svensk kem. T. **47**, 2 (1935) 41.

zellen fällt. Zwischen der *Hg*-Lampe und den Blenden befinden sich die Küvettenhalter, deren Konstruktion die Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur in der Messküvette ermöglicht. Die Versuchsgefässe waren zylindrische etwas mehr als 50 cm^3 fassende, aus Duran-Glas ohne Kitt hergestellte Projektionsküvetten, von der Firma Schott u. Gen. bezogen. Ihre Schichtdicke war 30 mm.

Durch Verwendung einer Schottschen Filterkombination wurde von den drei monochromatischen Strahlungen $\lambda = 579$, 546 und 426 $m\mu$ des *Hg*-Lichtes die mittlere und intensivste isoliert.

Die Photozellen waren nach Moll in Kompensationsschaltung miteinander verbunden (Fig. 1).

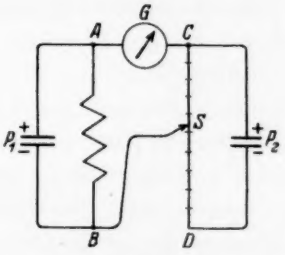


Fig. 1. Schaltungsskizze.

CD ist eine Kohlrauschsche Walzbrücke. *AB* ist ein fester, genau gleich grosser Widerstand. *G* ist ein empfindlicher Spiegelgalvanometer mit kleinem Widerstand von Hartmann und Braun. Sein Dämpfungswiderstand ist von derselben Grössenordnung wie der Widerstand des Messkreises, um eine aperiodische Einstellung zu erreichen. Er wurde als Nullinstrument in Verbindung mit Fernrohr und Skala verwendet.

Wenn die beiden (identischen) Photozellen (P_1 und P_2) gleich stark beleuchtet werden, ist der Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* gleich derjenigen zwischen *C* und *D*. Das Galvanometer nimmt also seine Nullage ein, wenn der Schleifkontakt (*S*) sich bei *D* befindet. Wenn nun die Beleuchtung der einen Zelle (P_1) durch das Zwischenschalten eines lichtabsorbierenden Stoffes vermindert wird, sinkt die Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* proportional der Lichtabsorption. Durch Verschiebung von *S* bis Stromlosigkeit des Galvanometers wird diese Spannungsänderung kompensiert und der Brückenwert ist somit ein direktes Mass des durchgegangenen Lichtstromes.

Die Konzentrationsbestimmung durch Lichtextinktionsmessung.

Es war von vornherein anzunehmen, dass die Leistungsfähigkeit dieser optischen Methode derjenigen der elektrometrischen überlegen sein würde. Die Lichtextinktion eines Stoffes in Lösung ist — wenigstens in erster Annäherung — der Konzentration des absorbierenden Stoffes direkt proportional, während das Redoxpotential sich mit deren Logarithmus verändert. Neuerdings haben H. v. Halban und

G. KORTÜM[1]) in dieser Zeitschrift eine mustergültige Kritik der photoelektrischen Extinktionsmessungsmethode gegeben und ihre Leistungsfähigkeit für Konzentrationsbestimmungen gezeigt.

Es handelt sich in vorliegender Arbeit um folgendes Hauptproblem: Die möglichst genaue Bestimmung der Methylenblaukonzentration in der Redoxlösung beim Gleichgewicht bei einer bestimmten totalen Farbstoffkonzentration und einer konstanten Ionenstärke.

Die Lösung dieser Aufgabe habe ich zunächst in der Weise durchzuführen versucht, dass ich für das monochromatische grüne Licht, $\lambda = 546\ m\mu$, und eine Schichtdicke von 3·0 cm die Extinktionen einer Reihe Methylenblaulösungen bekannter Konzentrationen ($5{\cdot}10^{-5}$ bis $2{\cdot}5{\cdot}10^{-6}$ Mol/Liter) in 0·010 norm. *HCl* bei 20° bestimmt habe und so dem Farbstoff in dieser Lösung gleichzeitig eine Prüfung des BEERschen Gesetzes unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass die Gültigkeit dieses Gesetzes nicht besteht. Man erhält indessen durch graphische Darstellung der erhaltenen Messdaten (Tabelle 1) eine Eichkurve der Versuchsapparatur und kann durch Interpolation aus dieser beliebige Methylenblaukonzentrationen im Bereich von etwa $5{\cdot}10^{-5}$ bis $0{\cdot}25{\cdot}10^{-5}$ Mol/Liter mit hinreichender Genauigkeit bestimmen (Fig. 2).

Tabelle 1. Methylenblauextinktion in 0·010 norm. *HCl*; $\lambda = 546\ m\mu$; $d = 3{\cdot}0$ cm.

c Mol/Liter	B	E	a
$5{\cdot}0\ \cdot10^{-5}$	63	1·200	8000
$4{\cdot}0\ \cdot10^{-5}$	124	0·905	7540
$3{\cdot}0\ \cdot10^{-5}$	226	0·646	7180
$2{\cdot}5\ \cdot10^{-5}$	299	0·524	6990
$2{\cdot}0\ \cdot10^{-5}$	390	0·409	6810
$1{\cdot}5\ \cdot10^{-5}$	505	0·297	6590
$1{\cdot}25\cdot10^{-5}$	572	0·243	6480
$1{\cdot}00\cdot10^{-5}$	644	0·191	6380
$0{\cdot}75\cdot10^{-5}$	723	0·141	6260
$0{\cdot}50\cdot10^{-5}$	808	0·092	6130
$0{\cdot}25\cdot10^{-5}$	901	0·045	6040

Es bedeutet: B Brückenwert. $E = 3 - \log B$ Totalextinktion. a mol. Extinktionskoeffizient. c Konzentration des Farbstoffes. d Schichtdicke.

[1]) v. HALBAN, H. und KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212 bis 230.

Nach dem LAMBERT-BEERschen Fundamentalsatz soll die Beziehung

$$E = \alpha \cdot c \cdot d$$

gelten. Für Methylenblau und die allermeisten organischen Farbstoffen ist α keine von der Konzentration c unabhängige Grösse im Sinne obigen Gesetzes. Aus der Tabelle geht hervor, dass α vielmehr eine stetig veränderliche Funktion von c ist, und zwar scheint nach den Messungen eine lineare Beziehung zwischen c und α innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches zu bestehen (Fig. 2).

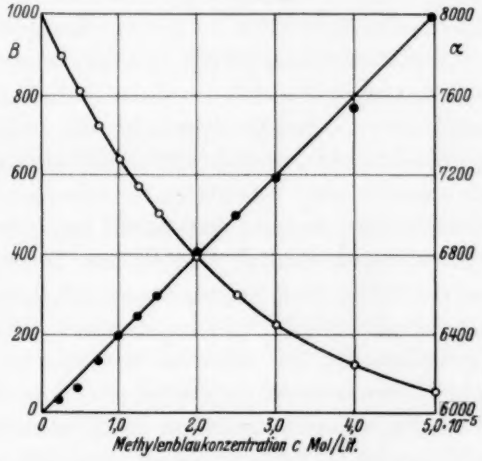


Fig. 2. Lichtabsorption des Methylenblaus in 0·010 norm. *HCl*. $\lambda = 546\ m\mu$. $d = 3{\cdot}0$ cm. Temperatur 20°. ○ *B*-Werte; ● α-Werte.

Nun könnte man vielleicht meinen, dass die aus dieser Kurve entnommenen Methylenblaukonzentrationen auch wirklich die beim Gleichgewicht in der Redoxlösung vorhandenen seien. Dem ist aber nicht so, denn die Gegenwart des Redoxsystems, zumal die des Diazosulfonates, beeinflusst die Extinktion des Farbstoffes in ziemlich unerwarteter Weise. Dazu kommt der interessante Umstand, dass das Gleichgewicht selbst in hohem Masse lichtempfindlich ist, was durch diese Extinktionsmessungen entdeckt wurde. Die Verhältnisse liegen deswegen sehr kompliziert, und man muss auf die von vornherein zu erwartende Genauigkeit vorläufig verzichten. Immerhin gibt uns die Methode einen sicheren Aufschluss über die Lage des Gleichgewichtes.

Über die Einwirkung verschiedener Substanzen, insbesondere der Redoxkomponenten, auf die Methylenblauextinktion.

Ich habe nun in erster Linie das Augenmerk darauf gehabt, die Abhängigkeit der Methylenblauextinktion von der Gegenwart verschiedener Substanzen in der Lösung zu studieren. Ob der Farbstoff selbst in molekularer oder in kolloider Form vorhanden ist, lässt sich nicht mit Sicherheit beantworten. Gewisse Forscher[1]) meinen, dass er molekular gelöst ist, andere[2]) dagegen scheinen mehr zur Auffassung einer kolloiden Lösung zu neigen. Ausgeprägt kolloide Lösungen gibt das Methylenblau, wenigstens in den sauren, sehr verdünnten Lösungen jedenfalls nicht; immerhin ist zu bemerken, dass durch Zusatz von Elektrolyten in genügender Konzentration eine Koagulation eintreten kann, was sich durch das Auftreten von Micellen oder sogar Kristallen im Ultramikroskop zeigt. Es verdient in diesem Zusammenhang eine Untersuchung über die Diffusionskonstanten und Teilchengrössen verschiedener Farbstoffe in wässeriger Lösung von A. Nistler[3]) erwähnt zu werden. Aus dieser geht hervor, dass die durch Diffusionsmessungen bei 18° bestimmten Teilchengrössen für Methylenblau in 0·125 bis 0·002 % igen wässerigen Lösungen bei der Verdünnung von 13·5 bis $3{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm herabsinken. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass diese Konzentrationen fast ganz oberhalb der in vorliegender Arbeit verwendeten (0·002 bis 0·0001 %) liegen.

Dass auch über die Lichtextinktion des Farbstoffes in reinem Wasser einiger Widerspruch herrscht, kann demnach nicht wundernehmen. So hat B. Lange[4]) die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes für $\lambda = 546\ m\mu$ und 0·1 bis 0·025 % igen Lösungen festgestellt, was ich auch für noch kleinere Konzentrationen bestätigen konnte. Leider hat Lange seine Schichtdicke nicht angegeben; seine Resultate gestatten deshalb keinen direkten Vergleich mit den meinigen. Dagegen behaupten G. Rossi und A. Bassini[5]), dass wässrige Lösungen von Methylenblau und Phenosafranin, „die ihre hohe Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatinelösungen nach ziemlich kleine Teilchen besitzen", dem Beerschen Gesetze folgen.

Nun habe ich in einigen Versuchen gefunden, dass die Extinktionen des Farbstoffes bei gegebenen Konzentrationen in verschie-

[1]) Z. B. Pelet-Jolivet, L. und Wild, A., Kolloid-Z. **3** (1908) 174. [2]) Z. B. Lange, B., Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 277. [3]) Nistler, A., Kolloid-Beih. **31** (1930) 1. [4]) Lange, B., loc. cit. [5]) Rossi, G. und Bassini, A., Ann. Chim. applicata **16**, 299 bis 306. Chem. Zbl. **1926**, II, 2400.

denen mässig sauren Lösungen (0·1 bis 0·001 norm. *HCl*) und in reinem Wasser für $\lambda = 546$ mμ nicht wesentlich voneinander verschieden sind; auch ein Zusatz von Neutralsalzen, z. B. *KCl*, in kleiner Konzentration (0·01 bis 0·10 norm. Lösung) hat keinen besonderen Einfluss.

Um so überraschender war es nun, dass die Gegenwart des Diazosulfonates in 0·005 bis 0·020 mol. Konzentration in 0·010 norm. *HCl* die Extinktion des Farbstoffes, zumal bei den höheren Konzentrationen, in erheblichem Masse verminderte. Da die Einwirkung zuerst als eine „Salzwirkung" gedeutet wurde, die lediglich der ionogenen Sulfonsäuregruppe ihren Ursprung verdankte, wurde ein ähnlicher Versuch mit dem Kaliumsalz einer aromatischen Sulfonsäure, der *p*-Toluolsulfonsäure, von 0·020 mol. Konzentration vorgenommen. Dabei konnte aber keine grössere Extinktionsveränderung festgestellt werden, immerhin war eine kleine Verminderung zu bemerken. Es wurde dann eine etwaige optische oder spezifisch chemische Einwirkung in Erwägung gezogen und die Extinktionen in Gegenwart je zwei intensiv gelb gefärbter Verbindungen[1]) ganz verschiedener chemischer Konstitution, das *o*-Nitroanilin und der Pyrazolonazofarbstoff Tartrazin, deren Absorptionen ähnliche Lagen im Spektrum besitzen, in 0·010 norm. *HCl* gemessen. Die Konzentrationen dieser beiden Verbindungen waren etwa 0·00020 bzw. 0·00004 Mol/Liter, also sehr klein, um einen etwaigen „Salzeffekt" möglichst auszuschalten. Die Lösungen waren in einem Leitz-Kolorimeter Nr. 1509 auf etwa dieselbe Farbintensität wie die einer 0·010 mol. Diazosulfonatlösung kompariert.

Im Versuche mit *o*-Nitroanilin wurde keine deutliche Einwirkung gefunden; dagegen ergab sich für das Tartrazin eine — in Betracht seiner sehr kleinen Konzentration — ausserordentlich grosse Änderung der Methylenblauextinktion, sogar grösser als die einer etwa 500mal konzentrierteren Diazosulfonatlösung (siehe Fig. 3).

Natürlich wurden sowohl in diesen als auch in den späteren Versuchen die Lösungen der entsprechenden Verbindungen ohne Methylenblau als Vergleichslösungen verwendet.

Diese Resultate machen eine chemische Wechselwirkung (Salzbildung, Molekülverbindung) zwischen dem Farbstoff und den ent-

[1]) Dass auch das Diazosulfonat gelbe Farbe besitzt, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

sprechenden Substanzen sehr wahrscheinlich. Diese Wechselwirkung ist vielleicht in dem gleichzeitigen Vorhandensein von Azo- und Sulfonsäuregruppen in den bezüglichen Molekülen begründet; bewiesen ist allerdings eine derartige Auffassung nicht.

Herr Prof. Bodforss machte mich darauf freundlichst aufmerksam, dass wir es hier möglicherweise mit der Existenz einer Verbindung zwischen Methylenblau und Diazosulfonat (bzw. Tartrazin) in der Lösung zu rechnen haben. In der Tat gelang es durch Zusammengiessen salzsaurer konzentrierter heisser Lösungen der Komponenten diese Verbindungen in festem Zustande darzustellen. Insbesondere die Tartrazinverbindung zeichnet sich durch sehr geringe Löslichkeit in Wasser aus. Die Diazosulfonatverbindung ist der Analyse nach als ein durch *KCl*-Abspaltung entstandenes schwerlösliches Salz aufzufassen. Auch gewisse andere (hochmolekulare) sulfonsauren Salze mit ungesättigten (chromophoren) Gruppen, z. B. die Indigosulfonate, geben mit Methylenblau schwerlösliche Verbindungen.

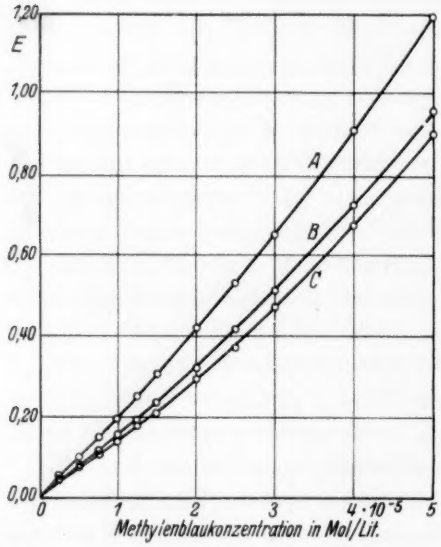


Fig. 3. Extinktionen (E) für $\lambda = 546$ mμ.
A: *Mb* in 0·010 norm. *HCl*.
B: *Mb* + 0·020 mol. Diazosulfonat.
C: *Mb* + 0·00004 mol. Tartrazin.

Es war natürlich von speziellem Interesse, die durch das Redoxsystem hervorgerufene Extinktionsänderung genau kennenzulernen, was sich als nicht ganz einfach erwies. An eine restlose Lösung dieser Aufgabe ist in der Tat nicht zu denken, denn das Phenylhydrazinsulfonat reagiert ja mit Methylenblau unter den vorhandenen Versuchsbedingungen ziemlich schnell, und dessen Einwirkung wird somit der Beobachtung entzogen. Nur aus einem später zu erörternden Vergleichsversuch kann man darauf einige Schlüsse ziehen. Dagegen lässt sich die Abhängigkeit der Extinktion von der Diazosulfonatkonzentration ziemlich gut studieren. Es wurde eine Reihe Extinktionsmessungen bei ver-

schiedenen Konzentrationen, 0·005 bis 0·020 Mol/Liter, ausgeführt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Methylenblauextinktionen in 0·01 norm. *HCl* bei 20° bei verschiedenen Diazosulfonatkonzentrationen. $\lambda = 546$ mμ. $d = 3{\cdot}0$ cm.

Diazosulfonatkonzentration in Mol/Liter	0		0·005		0·010		0·015		0·020	
Methylenblaukonzentration in Mol/Liter	*B*	*E*	*B*	*E*	*B*	*E*	*B*	*E*	*B*	*E*
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	63	1·200	77	1·113	89	1·050	100	0·999	110	0·957
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	124	0·905	144	0·841	162	0·791	176	0·755	192	0·717
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	226	0·646	252	0·598	275	0·560	292	0·535	310	0·508
$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	299	0·524	326	0·487	351	0·455	372	0·430	392	0·407
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	390	0·409	420	0·377	444	0·353	463	0·334	484	0·315
$1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	505	0·297	530	0·276	553	0·257	574	0·241	591	0·228
$1{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	573	0·242	595	0·225	617	0·210	636	0·196	656	0·183
$1{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	644	0·191	664	0·178	682	0·166	700	0·155	716	0·145
$0{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	723	0·141	742	0·130	755	0·122	769	0·114	782	0·107
$0{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	808	0·092	820	0·086	829	0·081	839	0·076	847	0·072
$0{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	901	0·045	907	0·042	913	0·039	920	0·036	925	0·034

B Brückenwert. $E = 3 - \log B$ Extinktion.

Aus obiger Tabelle geht hervor, dass die prozentualen Extinktionsverschiebungen bei den grössten Diazosulfonatkonzentrationen sehr beträchtlich (etwa 20%) sind, und noch grösser werden sie natürlich, wenn man zu noch höheren Konzentrationen geht.

Bei einer Methylenblaukonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter war die Verschiebung in *E* bei einer Diazosulfonatkonzentration von:

0·050 Mol/Liter rund 38%
0·100 „ „ 45%
und 0·150 „ „ 50%.

Bei der letzten Konzentration gelangt man sogar bei einer Methylenblaukonzentration von $1{\cdot}10^{-4}$ Mol/Liter in den Bereich messbarer Extinktionen.

Um über die Einwirkung des Phenylhydrazinsulfonates auf die Extinktion Aufschlüsse zu gewinnen, könnte man sich etwa folgende Versuche ausgeführt denken. Man sucht eine verdünnte Pufferlösung von geeigneter Wasserstoffionenaktivität auf, worin die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Verbindungen sehr klein ist (in der Tat gibt es solche, wie früher dargelegt wurde, da die Geschwindigkeit

in einem gewissen p_H-Bezirk, etwa 4 bis 8, ein Minimalwert besitzt), und misst die Extinktionen der Methylenblaulösungen bekannter Konzentrationen teils direkt in der Pufferlösung und teils möglichst schnell nach dem Mischen mit einer Phenylhydrazinsulfonatlösung bestimmter Konzentration; nötigenfalls hat man die Anfangsextinktion durch Extrapolation aus einer zeitlich geregelten Extinktionsmessreihe zu bestimmen. Am sichersten mag man zum Vergleich auch die Extinktionen des Farbstoffes bei Gegenwart des Diazosulfonates in dieser Lösung bestimmen. Wenn dessen Einwirkung hier etwa dieselbe wie in 0·01 norm. *HCl* gefunden wird — und das ist in der Tat der Fall — dann dürfte man wohl — ex analogia — umgekehrt auf die ähnliche Einwirkung des Phenylhydrazinsulfonates in den beiden Lösungen schliessen. Es wurde nun für zwei Konzentrationen des Hydrazinsulfonates (0·010 bzw. 0·020 Mol/Liter) derartige Versuche angestellt, wobei keine sichere Extinktionsänderung beobachtet werden konnte. Man dürfte deshalb zu dem Schluss berechtigt sein, dass das Hydrazinsulfonat keinen Einfluss auf die Extinktion hat.

Schliesslich wäre vielleicht auch, um die Diskussion zu erledigen, mit einer Einwirkung des Leukomethylenblaus auf die Extinktion zu rechnen, die indes bei dessen überaus winzigen Konzentrationen ganz verschwindend sein muss.

Die Untersuchung des Redoxgleichgewichtes. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Dunkelreaktionen.

Nachdem durch die besprochenen Versuche ein Überblick über die Extinktionsverhältnisse des Methylenblaus gewonnen war, wurde die eigentliche Aufgabe in Angriff genommen. Der Kürze halber werden die folgenden Bezeichnungen eingeführt:

„*Red*“: Phenylhydrazinsulfonat.
„*Ox*“: Benzoldiazosulfonat.
„*Mb*“: Methylenblau.
„*Lmb*“: Leukomethylenblau.

Der leitende Gesichtspunkt war folgender: Das Gleichgewicht

$$Red + Mb \rightleftarrows Ox + Lmb$$

sollte bei 20° in luftfreier 0·010 norm. *HCl*-Lösung bei konstanten Totalkonzentrationen der reagierenden Systeme:

$$(Red) + (Ox) = 0{\cdot}020 \text{ Mol/Liter}$$
$$(Mb) + (Lmb) = 10^{-4} \text{ Mol/Liter}$$

untersucht werden, mit anderen Worten das Verhältnis $(Red)/(Ox)$ war innerhalb gewisser, von den Versuchsbedingungen vorgeschriebenen Grenzen zu variieren und die entsprechenden *Mb*-Konzentrationen im Gleichgewicht zu bestimmen. Auch von der anderen Seite: Zusatz von *Lmb* zum *Red-Ox*-System, war das Gleichgewicht mit guter Übereinstimmung zu erreichen und dessen Echtheit somit ausser allem Zweifel gestellt. Da die extinktiometrisch gut messbaren *Mb*-Konzentrationen für $\lambda = 546\ m\mu$ und die benutzte Schichtdicke, 3·0 cm, innerhalb des Bereiches: $5 \cdot 10^{-5}$—$0{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter liegt, so ergibt sich hieraus die obengenannte Grenze für $(Red)/(Ox)$. Aus der für die Dunkelreaktionen gefundenen Gleichgewichtskonstante: $K = \frac{(Ox) \cdot (Lmb)}{(Red) \cdot (Mb)}$, deren Wert vorläufig zu rund 8 gesetzt wird, lassen sich diese Grenzen zahlenmässig abschätzen. Man erhält als obere bzw. untere Grenze für $(Red)/(Ox)$ die Werte 4 bzw. 0·125.

Die zahlreichen Versuche, durch Lichtextinktionsmessungen das bei 20° ohne besondere Vorsichtsmassregeln eingestellte Gleichgewicht bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Komponenten festzulegen, sowie die Einstellung desselben von beiden Seiten in ähnlicher Weise zeitlich zu verfolgen, lieferten keine Gleichgewichtskonstante im Sinne des Massenwirkungsgesetzes bzw. keine Geschwindigkeitskonstanten pseudomonomolekularer Reaktionen, wie es von vornherein zu erwarten war. Vielmehr zeigte sich eine erhebliche Verminderung in K bei der Vergrösserung von $(Red)/(Ox)$. Diese Tatsachen machten mich darauf aufmerksam, dass das Gleichgewicht in überraschend hohem Masse lichtempfindlich ist und veranlasste mich, die Einwirkung des Lichtes in verschiedener Hinsicht etwas genauer zu studieren.

Zunächst war vor allem wichtig, das unter vollständigem Lichtausschluss von beiden Seiten eingestellte Gleichgewicht zahlenmässig festzulegen — wobei natürlich die der im Dunkelgleichgewicht befindliche Methylenblaukonzentration entsprechende Anfangsextinktion aus einer zeitlich geregelten Extinktionsmessreihe zu extrapolieren war — und zu sehen, ob unter diesen Versuchsbedingungen eine bessere Übereinstimmung zu erreichen wäre. Die Durchführung dieser Versuche bei verschiedenen Werten von $(Red)/(Ox)$ innerhalb der Grenzen 0·125 bis 4·00, die *Mb*-Konzentrationen zwischen 5·0 und $0{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter im Gleichgewicht entsprechen, führte in der Tat zu dem erwünschten Resultat, und wir finden das Massenwirkungsgesetz für die Dunkelreaktionen bestätigt.

Die Ausführung der Bestimmungen gestaltete sich in etwa folgender Weise:

Die luftfreie Redoxlösung in 0·010 norm. *HCl* wurde wie bei den früheren elektrometrischen Messungen aus genau abgewogenen Mengen der analytisch reinen Komponenten in einem in Stanniolpapier eingewickelten 100 cm^3 Messkolben unter Durchströmung von luftfreier Kohlensäure oder Stickstoff bereitet. Nach vollständigem Auflösen der Substanzen wurde 10 cm^3 der luftfreien 10^{-3} mol. *Mb*- bzw. *Lmb*-Lösung zugesetzt, mit luftfreier 0·010 norm. *HCl* bis zur Marke gefüllt und mit dem indifferenten Gasstrome durchgemischt; dann wurde das Reaktionsgefäss in den Wasserthermostaten eingehängt. Nach 30 bis 60 Minuten war die Gleichgewichtseinstellung stets vollendet. Es wurde nun schnell etwa 50 cm^3 der Lösung in die trockene, entlüftete und auf 20° temperierte Messküvette übergeführt, deren Öffnung durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen und die Küvette sofort in den Extinktionsmessungsapparat eingesetzt. Gleichzeitig wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt, und die Extinktion jede halbe oder ganze Minute während 15 bis 20 Minuten gemessen.

Da die erste Ablesung im allgemeinen schon nach 30 Sekunden gemacht werden kann, lässt sich die Anfangsextinktion mit ziemlich grosser Genauigkeit ermitteln. Nach etwa 15 bis 20 Minuten hat sich meistens eine konstante Extinktion eingestellt, und man schliesst die Messreihe ab. Die Gleichgewichtslösung wird in das dunkle Reaktionsgefäss zurückgegossen und ein CO_2-Strom während einigen Minuten durchgeleitet. Nach einigen Stunden werden dieselben Operationen durchgeführt, und man erhält bei Wiederholung der Messreihe fast exakt dieselben Brückenwerte wie vorher (siehe die Fig. 4 und 5), ein sicheres Zeichen für die völlige Reversibilität der photochemischen Prozesse und für die Stabilität des Dunkelgleichgewichtes. Sogar über einen ganzen Tag und eine Nacht lässt sich die Konstanz des Dunkelgleichgewichtes feststellen.

Als Vergleichslösung wurde bei jeder Messung eine Diazosulfonatlösung derselben Konzentration wie die in der Gleichgewichtslösung vorhandene verwendet, genau wie in den Eichungsversuchen mit Lösungen von Methylenblau + Diazosulfonat verschiedener Konzentrationen.

Die Fehlergrenze bei den Messungen ergab sich in verschiedenen Versuchen zu etwa ± 5 Skalenteile, wobei stets mit ein und derselben

Methylenblaustammlösung bzw. durch H_2 katalytisch frisch reduzierte Leukomethylenblaulösung von je 10^{-3} Mol/Liter Konzentration in 0·010 norm. *HCl* gearbeitet wurde.

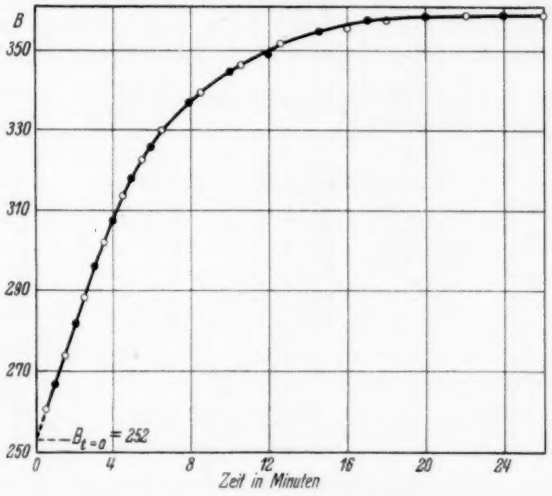


Fig. 4. Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes in der Messapparatur. $(Red)/(Ox) = 0{\cdot}250$. • Erste Messreihe; ○ Zweite Messreihe. Zwischenzeit: 3 Stunden.

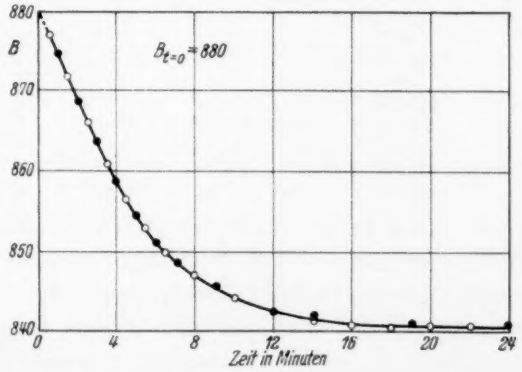


Fig. 5. Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes in der Messapparatur. $(Red)/(Ox) = 4{\cdot}00$. • Erste Messreihe; ○ Zweite Messreihe. Zwischenzeit: 3 Stunden.

Nun ändert man ja in den Gleichgewichtsversuchen sukzessiv die Konzentration des Diazosulfonates und somit auch die Extinktionsfunktion des Farbstoffes. Die einer gefundenen Gleichgewichts-

extinktion entsprechende *Mb*-Konzentration ist also der Tabelle 2 durch ein zweifaches Interpolationsverfahren zu entnehmen.

Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Messergebnisse.

Tabelle 3.

Das von der *Mb*-Seite eingestellte Dunkelgleichgewicht bei 20°.

$\frac{(Red)}{(Ox)}$	(Ox) Mol/Liter	(Red) Mol/Liter	$(B)_{t=0}$	$(E)_{t=0}$	(Mb) Mol/Liter	(Lmb) Mol/Liter	K
0·125	$178 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-4}$	106	0·975	$5{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	8·30
0·250	$160 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$	252	0·599	$3{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$	8·22
0·433	$140 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^{-4}$	418	0·379	$2{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	$7{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$	8·34
0·667	$120 \cdot 10^{-4}$	$80 \cdot 10^{-4}$	557	0·254	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	8·45
1·00	$100 \cdot 10^{-4}$	$100 \cdot 10^{-4}$	655	0·184	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	8·25
1·50	$80 \cdot 10^{-4}$	$120 \cdot 10^{-4}$	743	0·129	$0{\cdot}77 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$	8·14
2·33	$60 \cdot 10^{-4}$	$140 \cdot 10^{-4}$	819	0·087	$0{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	8·16
4·00	$40 \cdot 10^{-4}$	$160 \cdot 10^{-4}$	878	0·056	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}69 \cdot 10^{-5}$	8·05
						Mittelwert:	8·24

Die K-Werte sind nach der Formel:

$$(K)_{\text{korr}} = \frac{((Ox) + (Lmb)) \cdot (Lmb)}{((Red) - (Lmb)) \cdot (Mb)}$$

berechnet, wo (Mb) und (Lmb) die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen bedeuten.

Tabelle 4.

Das von der *Lmb*-Seite eingestellte Dunkelgleichgewicht bei 20°.

$\frac{(Red)}{(Ox)}$	(Ox) Mol/Liter	(Red) Mol/Liter	$(B)_{t=0}$	$(E)_{t=0}$	(Mb) Mol/Liter	(Lmb) Mol/Liter	K
0·125	$178 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-4}$	108	0·967	$4{\cdot}96 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$	8·02
0·250	$160 \cdot 10^{-4}$	$40 \cdot 10^{-4}$	256	0·592	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}72 \cdot 10^{-5}$	8·12
1·00	$100 \cdot 10^{-4}$	$100 \cdot 10^{-4}$	658	0·182	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$	8·16
2·33	$60 \cdot 10^{-4}$	$140 \cdot 10^{-4}$	821	0·086	$0{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	8·14
4·00	$40 \cdot 10^{-4}$	$160 \cdot 10^{-4}$	880	0·055	$0{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$	8·08
						Mittelwert:	8·10

Die K-Werte sind nach der Formel:

$$(K)_{\text{korr}} = \frac{((Ox) - (Mb)) \cdot (Lmb)}{((Red) + (Mb)) \cdot (Mb)}$$

berechnet.

In den Fig. 4 und 5 befinden sich zwei Extinktionsmessreihen für die beiden Werte 0·250 und 4·00 der Quotient graphisch wiedergegeben. (Der Platzersparnis halber werden nur diese hier angeführt.)

Am übersichtlichsten gestalten sich die untersuchten Verhältnisse in graphischer Darstellung (Fig. 6). Man stellt die Extinktion nach der Tabelle 2 bei verschiedenen *Mb*-Konzentrationen als Funktion der

Ox-Konzentration dar, und erhält so eine Schar von schwach gekrümmten Linien. Wenn wir nun ferner in die Figur das Verhältnis $(Red)/(Ox)$ als Abszisse einführen, so lässt sich die charakteristische Gleichgewichtskurve *A* aus den experimentellen Messdaten in einfacher Weise konstruieren. Sie entspricht nach den Messungen einer Gleichgewichtskonstante von 8·2.

Der in dem Extinktionsmessungsapparat erreichte Endwert entspricht offenbar einem stationären Zustand zwischen konkurrierenden

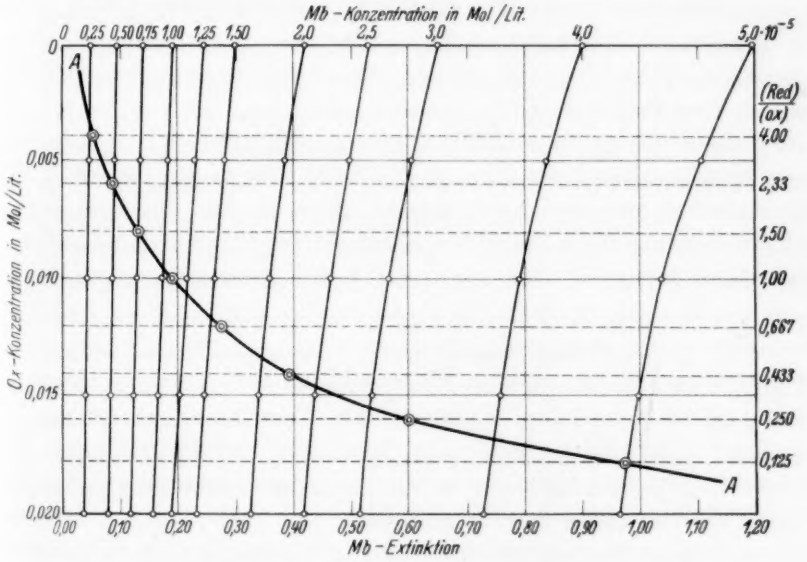


Fig. 6. Die Kurve *A* repräsentiert das Dunkelgleichgewicht.

Licht- und Dunkelreaktionen bei der Bestrahlung mit dem Licht der *Hg*-Lampe. Da das Lichtfilter, das nur die grüne Linie $\lambda = 546\ m\mu$ hindurch lässt, in dem Apparat nicht vor, sondern hinter der Küvette im Strahlengang sass, so ist hier auch mit der Einwirkung der — allerdings schwachen — blauen und gelben *Hg*-Linien zu rechnen.

Interessant war es nun, dass die Extinktionsverschiebungen vom Dunkelwert nach dem Endwert bei verschiedenen Werten von $(Red)/(Ox)$, d. h. bei verschiedenen *Mb*- und *Ox*-Konzentrationen im Dunkelgleichgewicht, in entgegengesetzten Richtungen liefen, und zwar so, dass bei den kleineren Werten ($(Red)/(Ox) < 1$, $(Mb) > 10^{-5}$) die Verschiebung gegen kleinere Extinktionen, bei den grösseren

Werten ($(Red)/(Ox) > 1$, $(Mb) < 10^{-5}$) gegen grössere Extinktionen ging. Diese Verhältnisse gehen aus den Fig. 4 und 5 deutlich hervor.

Die Erklärung dieser Tatsachen ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der differenzierten Wirkung der verschiedenen *Hg*-Linien und ganz besonders in der simultanen Einwirkung des grünen Lichtes auf die photoaktiven Komponenten des „gekoppelten" Redoxgleichgewichtes zu suchen.

Über die Einwirkung des Lichtes auf die reagierenden Systeme, insbesondere auf das „gekoppelte" Redoxgleichgewicht.

Nachdem die Lichtempfindlichkeit des Gleichgewichtes festgestellt war, erwies es sich als wünschenswert, etwas über den photochemischen Reaktionsmechanismus zu erfahren. Es wurden deshalb vorläufig einige qualitative Versuche angestellt, die ich durch spätere quantitative Messungen zu ergänzen hoffe. Es wurde vor allem die folgenden Fragen ins Auge gefasst. Wie ist die Einwirkung des Lichtes verschiedener Enden des sichtbaren Spektralbereiches auf eine luftfreie Lösung in 0·010 norm. *HCl* der Reaktionskomponenten:

1. $Red + Ox$, 2. $Mb + Lmb$ und 3. $Red + Mb \rightleftarrows Ox + Lmb$.

Für diesen Zweck wurde die in der Messküvette befindliche Lösung mit dem von Wärmestrahlen durch $FeSO_4$-Lösung befreiten und parallel gemachten Licht einer 500-Watt-Projektionsglühlampe während einer bestimmten Zeit, gewöhnlich 2 bis 5 Minuten, bestrahlt und die Extinktionen vor und nach der Bestrahlung gemessen. Durch Zwischenschaltung einer Küvette mit $CuSO_4$- bzw. Tartrazinlösung konnte das lang- bzw. kurzwellige Spektralgebiet ausgelöscht werden.

Dabei ergaben sich in der Hauptsache die folgenden Resultate: Das Phenylhydrazinsulfonat—Benzoldiazosulfonat-System unterliegt bei der Bestrahlung mit gelbem Licht (Tartrazinfilter) keiner Extinktionsveränderung; dagegen zeigte sich bei der Bestrahlung — unter im übrigen identischen Versuchsbedingungen — mit unfiltriertem oder blauem Licht ($CuSO_4$-Filter) eine kleine aber deutliche Extinktionserhöhung, die nach dem Aufhören der Bestrahlung mit etwa konstanter Geschwindigkeit weiter ging und der Lösung eine immer tieferwerdende Orangefarbe erteilte. Offenbar hat man es bei dieser „Nachwirkung" mit einem photochemisch induzierten, irreversiblen komplizierten „Kuppelungsprozess" zwischen den Reaktionskomponenten zu tun, denn sowohl das Hydrazin- als das Diazo-

sulfonat an und für sich sind unter den obwaltenden Versuchsbedingungen völlig stabil.

In dem Extinktionsmessungsapparat war keine derartige Veränderung durch das verhältnismässig schwache Licht der *Hg*-Lampe während der Versuchszeit zu bemerken, und im Dunkeln ist die luftfreie Redoxlösung tagelang haltbar.

Es wäre natürlich von grossem Interesse, die Absorptionsspektren der Reaktionskomponenten näher kennenzulernen, was mir leider noch nicht möglich war; doch ist mit grosser Wahrscheinlichkeit zu sagen, dass die farblose Lösung von *Red* nur im ultravioletten und die hellgelbe Lösung von *Ox* hauptsächlich im blauen und violetten (aber daneben auch schon etwas in grünem) Spektralgebiete absorbieren. Nur unter diesen Voraussetzungen gelangt man nämlich zu einer plausiblen Erklärung der unten besprochenen Befunde.

Das Methylenblau—Leukomethylenblau-System unterlag bei der Bestrahlung keiner deutlichen Veränderung, was auch nach den Erfahrungen von Clark und Mitarbeiter[1]) kaum zu erwarten war. Diese Forscher haben nämlich festgestellt, dass *Lmb* in Citratpufferlösung erst bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda < 400$ mμ) eine reversible Oxydation zum *Mb* unterliegt und haben das wirksame Spektralgebiet ($\lambda = 330$ bis 410 mμ) in grossen Zügen festgelegt. Sie fanden ferner die maximale Wirkung für $\lambda \sim 380$ mμ und sagen, dass die Einwirkung des Tageslichtes auf die *Lmb*-Lösung in Quarzgefässen viel grösser als in Glasgefässen ist und dass auch intensive Bestrahlung mit monochromatischem Licht des sichtbaren Spektralgebietes (z. B. gelb oder grün) wirkungslos ist.

Kommen wir so zu dem „gekoppelten" Gleichgewicht:

$$Red + Mb \rightleftarrows Ox + Lmb,$$

so finden wir hier folgende Tatsachen: Bei der Bestrahlung der die Gleichgewichtslösung enthaltende Küvette mit gelbem Licht (Tartrazinfilter) findet eine photochemische Reduktion des Methylenblaues („Ausbleichung") durch das Hydrazinsulfonat statt und die Extinktion sinkt, um nach Aufhören der Bestrahlung wieder mit gut messbarer Geschwindigkeit seine ursprüngliche Grösse anzunehmen. Bei der Bestrahlung mit blauem Licht ($CuSO_4$-Filter) spielt sich eine photochemische Oxydation des Leukomethylenblaues durch

[1]) Clark, W. M. und Mitarbeiter, „Studies on oxidation-reduction", VIII, S. 183.

das Diazosulfonat ab, und die Extinktion steigt, um auch hier nach beendetem Versuch allmählich auf den Ursprungswert zurückzugehen. Bemerkenswerterweise zeigte sich bisweilen (bei den kleineren Werten von $(Red)/(Ox)$), dass die Extinktion ihren maximalen Wert erst in einigen Minuten nach dem Aufhören der Bestrahlung erreichte, wie aus der Fig. 7 hervorgeht.

Es fragt sich nun, wie diese Resultate zu erklären sind. Am wahrscheinlichsten und mit den Erfahrungstatsachen am besten im Einklang stehend scheint mir die folgende: Die photoaktiven Komponente des „gekoppelten" Redoxgleichgewichtes sind das

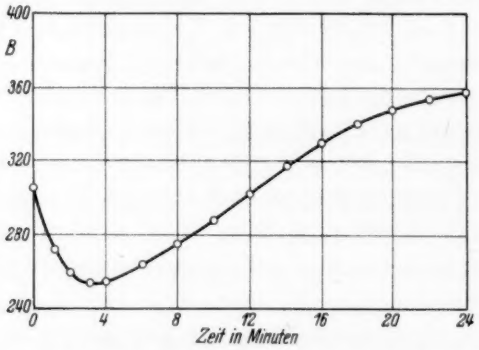


Fig. 7. Variation der Lichtabsorption nach der Bestrahlung mit blauem Licht. $(Red)/(Ox) = 0{\cdot}250$. Fünfminutige Bestrahlung.

Methylenblau (in geringem Masse möglicherweise auch das Leukomethylenblau) und das Benzoldiazosulfonat. Ersteres besitzt nach den Angaben von F. KEHRMANN, E. HAVAS und E. GRANDMOUGIN[1]) drei charakteristische Absorptionsbände: $\lambda = 667$, 608 und 290 mμ, von denen nur die zwei ersten im sichtbaren Spektralgebiet liegen und hier in Betracht kommen. Bei der Bestrahlung mit gelbem und rotem Licht werden die Mb-Moleküle durch Absorption der entsprechenden Lichtquanta nach der Formel:

$$Mb + h\nu \rightarrow Mb^*$$

angeregt und gewinnen dadurch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Hydrazinsulfonat: es findet eine schnelle Ausbleichung des Farbstoffes statt. Ist die Anzahl der aktivierten Farb-

[1]) KEHRMANN, F., HAVAS, E. und GRANDMOUGIN, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1884.

stoffmoleküle gross (d. h. grosse Intensität des wirksamen Lichtes), ist die Ausbleichung fast momentan. Zwar strebt die entgegengesetzte Dunkelreaktion: $Ox + Lmb \rightarrow Red + Mb$ den Ausbleichungsprozess zu hemmen, kann sich aber wegen ihrer im Vergleich mit der Lichtreaktion ausserordentlich langsamen Verlauf nicht geltend machen. Nach den Untersuchungen von K. WEBER[1]) ist auch mit einer Desaktivierung der Farbstoffmoleküle durch Stösse zu rechnen, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen wird.

Bei der Bestrahlung mit blauem Licht werden die Diazosulfonationen am stärksten aktiviert, und es setzt eine Oxydation des Leukofarbstoffes ein, das günstigenfalls noch durch die früher erwähnte Wirkung des Spektralgebietes $\lambda \sim 400-330$ mμ auf die Leukoverbindung unterstützt werden kann. Die entgegengesetzte Dunkelreaktion: $Mb + Red \rightarrow Lmb + Ox$ ist auch hier nicht genügend hemmungsfähig; immerhin ist der photochemische Oxydationsprozess nicht so prägnant wie der Ausbleichungsvorgang, da wir tatsächlich eine viel kleinere Intensität bei den blauen als bei den gelben Strahlen der verwendeten Lichtquelle haben, und auch die Dunkelreaktionen haben ja nach den Gleichgewichtsmessungen verschiedene Geschwindigkeitskonstanten, wobei die Farbstoffreduktion: $Mb + Red \rightarrow Lmb + Ox$ schneller als die entgegengesetzte Oxydation geht. Diese Tatsachen finden darin auch ihren unmittelbaren Ausdruck, dass bei der Bestrahlung des Reaktionsgefässes mit spektral unzerlegtem Licht stets eine Ausbleichung des Farbstoffes vonstatten geht.

Wir erinnern uns, dass bei der Bestrahlung der Redoxlösung ohne Gegenwart von *Mb—Lmb* mit kurzwelligem Licht des sichtbaren Spektralbereiches irgendein irreversibler „Kuppelungsvorgang" ausgelöst wurde, und man stellt sich natürlich die Frage, ob nicht dieser auf die reversiblen photochemischen Prozesse störend wirkt. Das scheint jedoch nicht in merklichem Masse der Fall zu sein, wenn die Lichtintensität und Belichtungsdauer mässig sind, und es hat deshalb den Anschein, als wäre die reversible photochemische Oxydation des Leukomethylenblaues durch das aktivierte Diazosulfonat bevorzugt.

Wie man sieht, liegen die Verhältnisse äusserst kompliziert, und als besonders wichtiger Faktor für die eindeutige Charakterisierung des Zustandes eines derartigen „gekoppelten" Redoxgleichgewichtes ist die spektrale Energieverteilung des in das Reaktions-

[1]) WEBER, K., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 15, 30.

gefäss einstrahlenden Lichtes hervorzuheben. Durch geeignete Veränderung dieser spektralen Energieverteilung hat man es sogar in der Hand, die entgegengesetzten photochemischen Prozesse gegenseitig zu vernichten, und somit das Dunkelgleichgewicht scheinbar aufrechtzuerhalten. Wir haben hier ein besonders schönes Beispiel einer polaren Lichtwirkung oder eines „photochemischen Antagonismus", auf deren Bedeutung MAX TRAUTZ und HANS EGON HAAS[1]) neuerdings wieder aufmerksam gemacht haben.

Über das Methylenblau-Leukomethylenblaupotential und dessen Temperaturkoeffizienten in 0·010 norm. *HCl*.

Die Bestimmung der obenerwähnten Grössen geschah — um eine Kontrolle zu gewährleisten — durch die Messung der EMK folgender drei Ketten nebeneinander bei 20·0°, 30·0° und 40·0°:

^{+}Pt (blank)	$\frac{(Mb)}{(Lmb)} = 1$ 0·010 norm. *HCl*	0·010 norm. *HCl*	Pt^{-} (plat.) H_2 (1 Atm.)
^{+}Pt (blank)	Chinhydron gesättigt 0·01 norm. *HCl*	$\frac{(Mb)}{(Lmb)} = 1$ 0·010 norm. *HCl*	Pt^{-} (blank)
^{+}Pt (blank)	Chinhydron gesättigt 0·010 norm. *HCl*	0·010 norm. *HCl*	Pt^{-} (plat.) H_2 (1 Atm.)

wobei $(Mb) = (Lmb) = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter war.

Dabei zeigte sich, dass die EMK der zweiten Kette (E_2), innerhalb der Grenzen der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen, bei den drei Temperaturen konstant war, während die erste und dritte (E_1 und E_3) sich um denselben Betrag veränderten. Es gelten demnach die Beziehungen:

$$E_1 + E_2 = E_3; \quad \frac{dE_1}{dT} = \frac{dE_3}{dT}; \quad \frac{dE_2}{dT} = 0.$$

Die halbreduzierte Farbstofflösung wurde in folgender Weise bereitet: Durch Reduktion mit einem H_2-Strom und *Pt*-Schwarz als Katalysator (ein grosses mit *Pt*-Schwarz überzogenes *Pt*-Blech) von 25 cm³ einer 10^{-4} mol. *Mb*-Lösung direkt im Elektrodengefäss bei Zimmertemperatur wurde eine *Lmb*-Lösung erhalten. Der redu-

[1]) TRAUTZ, M. und HAAS, H. E., Z. wiss. Photogr. **33** (1934) 4, 81.

zierende H_2-Strom wurde in einem Elektrolyseur mit *Ni*-Elektroden und *KOH* entwickelt, und war durch Passieren eines elektrischen Ofens mit *Cu*-Spänen bei 500° und zwei Waschflaschen mit H_2O und 0·010 norm. *HCl* luftfrei und mit Wasserdampf gesättigt worden. Diese Reduktion geht allerdings ziemlich langsam und erfordert mehrere Stunden; sie bietet jedoch den Vorteil, eine von Fremdstoffen völlig freie Lösung zu geben[1]). Nach vollständiger Farblosigkeit wird der Wasserstoff während $^1/_2$ Stunde mit luftfreiem Stickstoff ausgetrieben und das Elektrodengefäss in den 20°-Thermostaten eingehängt. Danach wird aus einem, in dem Gummistopfen des Elektrodengefässes luftdicht eingesetzten, mit Glashahn versehenen Tropftrichter, 25 cm^3 der ebenfalls durch einen N_2-Strom luftfrei gemachten, 10^{-4} mol. Methylenblaulösung zugesetzt und nach Durchmischung und Abdrehen des N_2-Stromes das Potential von zwei hochblanken Platinelektroden gemessen. Da die Potentialeinstellung des Farbstoffsystems perfekt ist, und da das Wasservolumen des benutzten Thermostaten nur etwa 5 Liter betrug und sich somit durch Gasheizung schnell temperieren lässt, lassen sich die Messungen innerhalb 2 bis 3 Stunden durchführen. Die Resultate gehen aus der folgenden Tabelle 5 hervor.

Tabelle 5.

Versuchsreihe	Temp. °C	E_1 Volt	E_2 Volt	E_3 Volt	$\frac{dE_1}{dT}$ Volt/Grad	$\frac{dE_3}{dT}$ Volt/Grad
1	20·0	0·4685	0·2342	0·7027		
1	30·0	0·4614	0·2338	0·6952	−0·00071	−0·00075
1	40·0	0·4542	0·2336	0·6878	−0·00071	−0·00074
2	20·0	0·4685	0·2342	0·7027		
2	30·0	0·4610	0·2345	0·6955	−0·00075	−0·00073
2	40·0	0·4536	0·2346	0·6882	−0·00074	−0·00072
				Mittelwerte:	−0·00073	−0·00074

Wenn wir nun im Sinne der in der früheren Abhandlung eingeführten Bezeichnungen $E_1 = E_0''$ setzen, so ergibt sich:

$$(E_0'')_{20°} = 0{\cdot}4685 \text{ Volt}$$
$$(E_0'')_{30°} = 0{\cdot}4612 \text{ Volt}$$
$$(E_0'')_{40°} = 0{\cdot}4539 \text{ Volt}$$
$$dE_0''/dT = -0{\cdot}00073 \text{ Volt/Grad}.$$

[1]) Clark, W. M. und Cohen, B. („Studies on oxidation-reduction", III, 35) verwenden in ihrer schönen Versuchsanordnung zur Reduktion von Farbstoffen mit Wasserstoff platiniertes Asbest als Katalysator, das nachher durch Filtration aus der reduzierten Lösung entfernt wird.

Diskussion der nach den elektrometrischen und optischen Methoden gewonnenen Ergebnisse.

Es wurde in der ersten Abhandlung für das Hydrazin—Diazosulfonat-System bei 18° und 37° die folgenden Potentiale als Mittelwerte sämtlicher Messungen gefunden:

$$(E_0')_{18°} = 0{\cdot}4432 \text{ Volt}$$
$$(E_0')_{37°} = 0{\cdot}4293 \text{ Volt}$$
$$dE_0'/dT = -0{\cdot}00073 \text{ Volt/Grad}.$$

Für 20°, 30° und 40° erhalten wir demnach:

$$(E_0')_{20°} = 0{\cdot}4417 \text{ Volt}$$
$$(E_0')_{30°} = 0{\cdot}4344 \text{ Volt}$$
$$(E_0')_{40°} = 0{\cdot}4271 \text{ Volt}.$$

Aus diesen Potentialen lassen sich die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten nach der Formel:

$$\Delta E_0 = E_0'' - E_0' = RT/2F \cdot \ln K.$$

ermitteln.

Wir führen zu diesem Zweck die numerischen Werte von $RT/2F$ bei den entsprechenden Temperaturen ein und gehen gleichzeitig zu den Briggschen Logarithmen über:

$$(\Delta E_0)_{20°} = 0{\cdot}02905 \cdot \log K_{20°}$$
$$(\Delta E_0)_{30°} = 0{\cdot}03005 \cdot \log K_{30°}$$
$$(\Delta E_0)_{40°} = 0{\cdot}03105 \cdot \log K_{40°}.$$

Nun haben wir:

$$(\Delta E_0)_{20°} = (\Delta E_0)_{30°} = (\Delta E_0)_{40°} = 0{\cdot}0268 \text{ Volt};$$

d. h. ΔE_0 ist von der Temperatur praktisch unabhängig, und wir können mit guter Annäherung $\Delta E_0 = 0{\cdot}027$ Volt setzen.

Daraus berechnen wir:

$$K_{20°} = 8{\cdot}5;\ K_{30°} = 7{\cdot}9;\ K_{40°} = 7{\cdot}4.$$

Wir sehen hieraus, dass die Gleichgewichtskonstante der Dunkelreaktionen bei 20° und 40° sich um etwa 14% unterscheiden. Es erhebt sich sofort die Frage: Wie stimmen diese Resultate mit denjenigen der Extinktionsversuchen einerseits und mit den Angaben von Clark und Mitarbeiter[1]) über das *Mb*—*Lmb*-Potential andererseits überein? Die erste Frage lässt sich vorläufig kurz beantworten: Die Bestimmung der *Mb*-Konzentrationen im Dunkelgleich-

[1]) Clark, W. M. und Mitarbeiter, loc. cit., S. 196 bis 198.

gewicht durch Extinktionsmessungen hat bei 20° zu einer Gleichgewichtskonstante für die Dunkelreaktionen von 8·2 geführt, was einer Potentialdifferenz von 0·0265 Volt entspricht. Durch einige orientierende Messungen bei 30° und 40° beim Konzentrationsverhältnis: $(Red)/(Ox) = 1$ war eine schwache Änderung von K in der berechneten Richtung zu erkennen. An eine quantitative Prüfung dieser Rechnungen war wegen der bei höheren Temperaturen recht diffizilen Extinktionsmessungen bisher kaum zu denken.

Nach CLARK[1]) ist für das *Mb—Lmb*-System das charakteristische Potential bei $p_H = 0$ und 30°: $E_0'' = 0{\cdot}532$ Volt.

Ferner gilt im Bezirk saurer Lösungen ($p_H < 4$):

$$dE_0''/dp_H = -0{\cdot}030 \text{ Volt}$$

bei 30°, was ich auch zwischen $p_H = 2{\cdot}0$ und $3{\cdot}0$ habe feststellen können.

Wenn wir nun für das Hydrazinsulfonat—Diazosulfonat-System $(E_0')_{30} = 0{\cdot}434$ Volt setzen, so haben wir: $\Delta E_0 = E_0'' - E_0' = 0{\cdot}098$ Volt bei $p_H = 0$.

In 0·010 norm. HCl ($p_H = 2{\cdot}0$) berechnet sich: $\Delta E_0 = 0{\cdot}038$ Volt.

In einer Lösung von $p_H = 1{\cdot}98$ hat CLARK[2]) auch das Potential (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode): $(E_0'')_h^{30} = 0{\cdot}353$ Volt gefunden. Gegen eine H_2-Elektrode von 1 Atm. Druck in derselben Lösung ($p_H = 1{\cdot}98$) entspricht dies dem Wert: $(E_0'')_{30} = 0{\cdot}472$ Volt und daher wieder der Differenz: $(\Delta E_0)_{30} = 0{\cdot}038$ Volt.

Nach meinen Messungen ergab sich: $\Delta E_0 = 0{\cdot}027$ Volt bei $p_H = 2{\cdot}0$ zwischen 20° und 40°, und es besteht somit der erhebliche Diskrepanz von 0·011 Volt zwischen den Werten von CLARK und mir für das *Mb—Lmb*-Potential bei $p_H = 2{\cdot}0$. Worauf dies zurückzuführen ist, kann ich nicht sagen, und ich will natürlich keineswegs die Richtigkeit der umfangreichen Messungen von CLARK und seinen Mitarbeitern bezweifeln. Nur ein wichtiger und interessanter Umstand muss hier gestreift werden. CLARK hat die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, dass das *Mb—Lmb*-Potential von der Totalkonzentration des Farbstoffes in nicht unwesentlichem Masse abhängig ist. Wie erheblich diese Abhängigkeit, zumal bei den kleineren Konzentrationen sein kann, geht am deutlichsten aus der folgenden Fig. 8 hervor, die ich nach den Messdaten von CLARK[3]) entworfen habe; sie

[1]) CLARK, W. M. und Mitarbeiter, loc. cit., S. 225. [2]) CLARK, loc. cit., S. 196. [3]) CLARK und Mitarbeiter, loc. cit., VIII, S. 187.

beansprucht in diesem Zusammenhang ein um so grösseres Interesse, als sie das bei den Extinktionsmessungen in Frage kommende Konzentrationsgebiet kritisch beleuchtet.

Wenn wir annehmen, dass die Verhältnisse in 0·010 norm. *HCl* ähnlich liegen, so sehen wir aus der Figur, dass die Potentiale mit abnehmender *Mb*-Konzentration immer positiver werden. Bei einer Verminderung der totalen *Mb*-Konzentration von $20 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter steigt der Potentialwert z. B. um ungefähr 0·006 Volt.

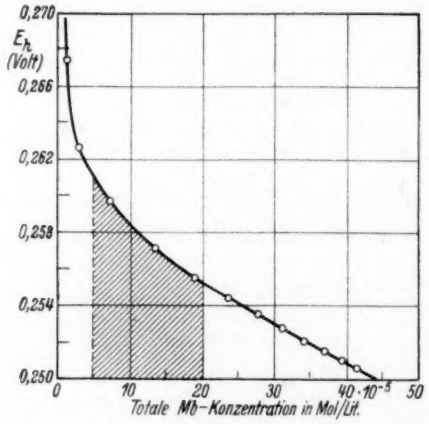


Fig. 8. Abhängigkeit des *Mb-Lmb*-Potentials von der totalen Farbstoffkonzentration beim Konzentrationsverhältnis 32 : 68 in einer Citratpufferlösung von $p_H = 2{\cdot}88$ bei 33° [1]).

In der Tat habe ich auch durch Variation der totalen *Mb*-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $20 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter beim konstanten Verhältnis $(Red)/(Ox) = 1$ in 0·010 norm. *HCl* durch Extinktionsmessungen eine deutliche Änderung der Gleichgewichtskonstante im Sinne obiger Darlegungen gefunden. Es ist also besonders wichtig, die totale *Mb*-Konzentration bei Variation von $(Red)/(Ox)$ konstant zu halten.

Bei der Verwendung des Farbstoffes als Potentialeinstellungskatalysator, wie es in der früheren Arbeit geschah, ist die Variation der totalen Farbstoffkonzentration — natürlich innerhalb vernünftiger Grenzen — ziemlich belanglos; kommt es doch in diesen Versuchen nur darauf an, das von dem Verhältnis $(Red)/(Ox)$ bestimmte

[1]) Nach Clark und Mitarbeiter, loc. cit., VIII, S. 187.

Gleichgewichtspotential einzustellen, wobei der Wert der entsprechenden Gleichgewichtskonstante ganz gleichgültig ist.

Es scheint nun nicht ausgeschlossen, dass verschiedene *Mb*-Präparate eine verschiedene Potentialänderung mit der totalen Farbstoffkonzentration aufweisen können, was natürlich einer besonderen Untersuchung bedarf.

Zur Thermodynamik des gekoppelten Redoxgleichgewichtes.

Wir haben für das untersuchte Dunkelgleichgewicht[1]):

$$\Delta E_0 = \frac{RT}{2F} \cdot \ln K = \text{const} \cdot T \cdot \log K,$$

worin ΔE_0 eine Funktion der Wasserstoffionenaktivität der Lösung und der absoluten Temperatur darstellt. Durch partielle Differentiationen ergibt sich:

$$\frac{\partial(\Delta E_0)}{\partial T} = \text{const} \cdot \left(\log K + T \cdot \frac{\partial \log K}{\partial T}\right);$$

$$\frac{\partial(\Delta E_0)}{\partial p_H} = \text{const} \cdot T \cdot \frac{\partial \log K}{\partial p_H};$$

Nun sind die folgenden Tatsachen in dem sauren p_H-Bereich experimentell festgestellt:

$$\frac{\partial(\Delta E_0)}{\partial p_H} = - \text{const} \cdot T$$

und ferner zwischen 20° und 40°:

$$\frac{\partial(\Delta E_0)}{\partial T} = 0$$

für $p_H = 2{\cdot}0$ und höchstwahrscheinlich auch im umgebenden p_H-Bezirk, und also

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial p_H}\right)_{T = \text{const}} = -1,$$

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T}\right)_{p_H = \text{const}} = - \text{const} \cdot \frac{\Delta E_0}{T^2} = - \frac{\text{const}'}{T^2}.$$

Die Wärmetönungen der Einzelprozesse:

$$Ox + H_2 \rightleftarrows Red + U', \quad Mb + H_2 \rightleftarrows Lmb + U''$$

erhalten wir aus den Potentialmessungen:

$U' = 30{\cdot}3$ kcal (unabhängig von p_H), $U'' = 31{\cdot}5$ kcal (für $p_H = 2{\cdot}0$).

---

[1]) Ich bemerke hier, dass ich die folgende Vereinbarung stillschweigend eingeführt habe: Die Vorzeichen von ΔE_0 und $\log K$ sollen übereinstimmen.

Für die Dunkelreaktionen:

$$Mb + Red \rightleftarrows Lmb + Ox + \Delta U$$

ergibt sich aus $\partial(\Delta E_0)/\partial T = 0$,

$$\Delta U = \text{const} \cdot \Delta E_0 = \Delta F,$$

d. h. die Wärmetönung ist der Differenz der freien Energieänderungen der beiden Einzelsysteme gleich, und das Prinzip von BERTHELOT erfüllt.

Für $p_H = 2{\cdot}0$ fanden wir $\Delta E_0 = 0{\cdot}027$ Volt, was dem Wert $1{\cdot}2$ kcal entspricht.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Herrn Prof. S. BODFORSS, in dessen Laboratorium diese Arbeit durchgeführt wurde, und der mir stets mit Rat und Tat beigestanden hat, danke ich für sein förderndes Interesse.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorg.-physik.-chemische Abt.

September 1935.

Untersuchungen am Aluminiumcarbid Al_4C_3 und Aluminiumcarbonitrid Al_5C_3N.

Von

M. v. Stackelberg, E. Schnorrenberg, R. Paulus und **K. F. Spiess.**

(Aus der physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 35.)

Aus Al und C bildet sich bei 1800° bei richtig dosiertem Zutritt von N die Verbindung Al_5C_3N, deren Aussehen und Eigenschaften sich von denen des Carbids Al_4C_3 kaum unterscheiden. Das Carbonitrid entspricht einer Zwischenstufe der Nitrierung des Carbids zum Nitrid:

$$5\,Al_4C_3 + 10\,N_2 = 4\,Al_5C_3N + 3\,C + 8\,N_2 = 20\,AlN + 15\,C.$$

Die Bildungsbedingungen und Eigenschaften von Al_5C_3N und Al_4C_3 werden besprochen.

Al_4C_3 nimmt bei hoher Temperatur überschüssiges Al auf und scheidet dieses beim Abkühlen wieder aus. Die in der Literatur beschriebenen Carbide Al_9C_3 und Al_3C_2 sind so entstandene feindisperse Gemische (auch Al_8O_9 ist bei Zimmertemperatur ein Gemisch von Al und Korund). — Das sogenannte amorphe Al_4C_3 ist identisch mit dem kristallinen.

Bei der Darstellung des Aluminiumcarbids im offenen Kohlerohrwiderstandsofen wurde die Bildung der Verbinung Al_5C_3N beobachtet. Diese ist bisher unbekannt geblieben, da sie dem Al_4C_3 zum Verwechseln ähnlich aussieht. Erst die röntgenographische Untersuchung führte zu der Entdeckung, dass das 7·58% N enthaltende Carbonitrid eine chemische Verbindung ist. In der bisher angenommenen Nitierungsgleichung des Aluminiumcarbids $Al_4C_3 + 2\,N_2 = AlN + 3\,C$ ist daher Al_5C_3N als Zwischenstufe einzuschieben.

Wegen der Ähnlichkeit von Al_4C_3 und Al_5C_3N seien nachfolgend die Bildungsbedingungen (aus den Elementen) und die Eigenschaften beider nebeneinander beschrieben[1]). Die Strukturbestimmung des Al_5C_3N wird in einer anschliessenden Arbeit gebracht, die von Al_4C_3 ist bereits früher veröffentlicht worden[2]).

---

[1]) Die hierzu angestellten Versuche sind teilweise in der demnächst erscheinenden Dissertation von K. F. Spiess beschrieben. [2]) v. Stackelberg, M. und Schnorrenberg, E., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 37.

Darstellung.

Die Darstellung erfolgte stets aus den Elementen: Aluminiumspäne verschiedener Art (99·5 bis 99·8% *Al*) und Kienruss (oder Graphitpulver). Es wurde ein Kohlerohrwiderstandsofen (Elektro-Schaltwerk, Göttingen) benutzt, wobei sich das Reaktionsgemisch in einem reagenzglasförmigen Einsatztiegel aus Kohle mit 28 mm innerem Durchmesser befand. Das offene Ende konnte durch einen Graphitstopfen verschlossen werden, durch den Wasserstoff eingeleitet werden konnte und der ein Fenster aus schwer schmelzbarem Glas hatte, durch welches die Temperatur mit einem optischen Pyrometer gemessen wurde[1]). Für einige Versuche wurde ein elektrischer Ofen mit Molybdänwicklung von Heraeus benutzt. Das Reaktionsgemisch befand sich hier in Graphitschiffchen, die in einem Porzellanrohr lagen. Mit dem Molybdänofen konnten Temperaturen bis 1550° C erreicht werden, die mit einem *Pt—PtRh*-Thermoelement abgelesen wurden.

Im Kohlerohrofen erhielten wir stets *N*-haltige Produkte. Wurde im offenen Rohr etwa 20 Minuten auf etwa 1800° erhitzt, so enthielt das Carbid 6 bis 9% *N* und bestand, wie die röntgenographischen Pulveraufnahmen zeigten, im wesentlichen aus Al_5C_3N (theoretisch 7·58% *N*). Bei 2000° bis 2200° wurden unter sonst gleichen Bedingungen Produkte mit nur 1 bis 2% *N* erhalten, die das Al_4C_3-Röntgenspektrum ergaben[2]). Offenbar ist bei diesen höheren Temperaturen der Partialdruck des *N* im stark gasenden Reaktionsrohr geringer als der Dissoziationsdruck des Carbonitrids nach

$$4\,Al_5C_3N + 3\,C = 5\,Al_4C_3 + 2\,N_2.$$

Bei tieferen Temperaturen konnten Präparate mit geringem *N*-Gehalt erhalten werden, wenn das Rohr mit dem Graphitstopfen verschlossen wurde. Wurde zudem noch Wasserstoff eingeleitet, so sank der *N*-Gehalt auf einige $^1/_{10}$%. Ganz *N*-freies Carbid konnte nur im Molybdänofen in Wasserstoffatmosphäre erhalten werden.

---

[1]) Wegen des Fensters musste an den abgelesenen Temperaturen eine Korrektur von etwa +60° angebracht werden. — Die Rauchentwicklung im Reaktionsrohr macht die Temperaturablesungen etwas unsicher. [2]) Die Beobachtung, dass bei Temperaturen dicht unterhalb 2200° *N*-arme Präparate erhalten werden können, ist auch von Fr. Fichter (Z. anorg. allg. Chem. **54** (1907) 327), O. Ruff und E. Jellinek (Z. anorg. allg. Chem. **97** (1916) 316) und E. Baur und R. Brunner (Z. Elektrochem. **40** (1934) 155) gemacht worden. — Auch der Al_2O_3-Gehalt der Präparate verringert sich bei hohen Temperaturen stark, selbst beim Arbeiten im offenen Reaktionsrohr.

Zur Darstellung des Al_4C_3 sei im Hinblick auf die in der Literatur erwähnten und auch von uns beobachteten Schwierigkeiten folgendes erwähnt.

Da Aluminium schon bei 659° schmilzt, aber erst oberhalb 1500° mit grösserer Geschwindigkeit mit Kohlenstoff reagiert, kann es sich der Reaktion leicht dadurch entziehen, dass es zusammenschmilzt. Der entstehende *Al*-Regulus ist dann bei grösseren Mengen schwer zur Reaktion zu bringen. Daher wurde das *Al*—*C*-Gemisch meist in den schon vorher auf 1700° bis 1800° angeheizten Ofen eingeworfen. Das Gemisch wird dadurch zur Reaktion gebracht, bevor eine Trennung eintreten kann. Bei verschlossenem Rohr wurde dann noch 20 Minuten auf etwa 2100° erhitzt.

Wichtig ist auch die Korngrösse des Aluminiums. Ist es zu fein, so verdampft es zu schnell und wird durch entstehende Gase fortgeführt, besonders beim Arbeiten in strömendem Wasserstoff. Bei hohen Temperaturen kann hierdurch fast alles Aluminium verloren gehen. Wir benutzten das *Al* in Form von frischem grobem Feilicht oder von Blättchen, die durch Zerschneiden eines 0·5 mm starken Bleches in Stückchen von etwa 2 mm Kantenlänge hergestellt wurden. — Der Kienruss wurde vor der Benutzung ausgeglüht[1]). — Im Molybdänofen bei 1500° wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang erhitzt.

Bei hohen Temperaturen vermag Al_4C_3 Aluminium und wahrscheinlich auch Kohlenstoff zu lösen, je nach dem, welcher Stoff im Überschuss vorhanden ist. Dies geht daraus hervor, dass sich diese Stoffe bei schnell abgekühlten Produkten in äusserst feiner Verteilung in dem Carbid vorfinden und durch keine Reinigung daraus zu entfernen sind. Das an sich goldgelbe Carbid ist dann entweder durch den Kohlenstoff dunkel bis schwarz gefärbt oder durch Aluminium — bei grösseren Mengen desselben — grau. Ein derartiges Präparat von der Zusammensetzung Al_3C_2 wird von RUFF und JELLINEK (loc. cit.) beschrieben. Wie diese Autoren, konnten auch wir mikroskopisch die *Al*-Teilchen nicht beobachten, doch zeigte eine Röntgenaufnahme eines grauen Carbids neben Al_4C_3-Linien auch *Al*-Linien. Es handelt sich also nicht um eine Verbindung[2]). Beim Lösen in Säuren entwickelt dies Carbid neben Methan Wasserstoff, in geringen Mengen auch dann, wenn eine Graufärbung nicht sichtbar

[1]) Das Eintreten und die Vollständigkeit der Reaktion sind von der Beschaffenheit der Ausgangsstoffe sehr abhängig. Altes *Al*-Feilicht reagierte schlecht, käufliches *Al*-Pulver war ganz ungeeignet. Sehr wichtig ist sicher auch die Ofenatmosphäre. Nach Ansicht von RUFF und JELLINEK (loc. cit.) spielen Kohlenwasserstoffe eine entscheidende Rolle. All dies erklärt die schlechte Reproduzierbarkeit der Darstellungsversuche. [2]) Vielleicht handelt es sich jedoch bei hohen Temperaturen nicht um eine feste Lösung, sondern um eine Verbindung. Vgl. S. 138 „Al_9C_3".

ist. Ist das Carbid jedoch durch eingelagerten Kohlenstoff braunschwarz gefärbt, so wird kein H_2 entwickelt.

Lässt man den Kohletiegel mit dem Präparat langsam im Ofen erkalten, so scheidet sich das überschüssige gelöste *Al* oder *C* aus. Man findet dann im Präparat tropfenförmig erstarrtes blankes Aluminium. Kohlenstoff in Form von Graphitlamellen, die Lunker im erstarrten Carbidregulus auskleiden, ist wahrscheinlich in analoger Weise augeschieden worden. Die erwähnte Bildung von metallischem Aluminium hat zu der Ansicht geführt, dass Al_4C_3 sich bei langsamem Abkühlen zersetzt[1]). Diese thermodynamisch sehr unwahrscheinliche Behauptung ist schon von ASKENASY und LEBEDEFF (loc. cit.) durch Versuche widerlegt worden. Nach unseren Erfahrungen wäre langsame Abkühlung zweckmässig, da eine Reinigung von grobdisper ausgeschiedenem *Al* oder *C* leicht möglich ist. Es sei nochmals betont, dass unsere Präparate nur entweder *Al* (nachgewiesen durch H_2-Entwicklung) oder *C* enthielten, falls nicht noch unumgesetzte Ausgangsmaterialien vorhanden waren.

Bei etwa 2200° zersetzt sich das Carbid unter *Al*-Abgabe. Bei Darstellungsversuchen oberhalb dieser Temperatur fand sich nur Graphit im Tiegel. Beginnende Zersetzung des Carbids macht sich durch Dunkelfärbung bemerkbar. Dicht unterhalb der Zersetzungstemperatur dargestelltes Carbid war deutlich zu einem Regulus zusammengeschmolzen, auch fanden wir erstarrte Carbidtropfen. Jedoch ist damit nicht gesagt, dass der Schmelzpunkt des reinen Al_4C_3 erreicht war[2]). Neben den kompakt erstarrten Massen fanden sich lockerere Kristallaggregate, aus denen hexagonale Blättchen von etwa $^1/_2$ mm Durchmesser für die Einkristalluntersuchungen herauspräpariert werden konnten. Bei tieferen Darstellungstemperaturen waren die Kristalle kleiner und die Farbe schlug von Gelborange in Hellgelb um. Bei 1500° wurde im Molybdänofen in H_2-Atmo-

[1]) ASKENASY, P., JARKOWSKY, W. und WANICZEK, A., Z. Elektrochem. **14** (1908) 813. Die Ausscheidung von *Al* beim Abkühlen von Al_4C_3 beschreibt auch PRING, J. N., J. chem. Soc. London **87** (1905) 1531. — P. ASKENASY und A. LEBEDEFF (Z. Elektrochem. **16** (1910) 559) sprechen bereits die Vermutung aus, dass Al_4C_3 bei hohen Temperaturen *Al* zu lösen vermag. [2]) Nach RUFF und JELLINEK (loc. cit.) schmilzt Al_4C_3 bei 2200° unter Zersetzung in flüssiges *Al* und Graphit. Nach unserer Auffassung wird das entstehende *Al* dabei im verbliebenen Al_4C_3 gelöst oder nach BAUR und BRUNNER (siehe am Schluss dieser Arbeit) chemisch zu Al_4C_3 gebunden. Jedenfalls wird das durch die Zersetzung des Carbids entstandene Metall erst beim Abkühlen als solches ausgeschieden.

sphäre ein kanariengelbes Carbid gewonnen, in dem auch unterdem Mikroskop keine Kristalle sichtbar waren (siehe S. 138, „amorphes Carbid").

Die Darstellung des Al_5C_3N im offenen Kohlerohr, wie dies oben beschrieben worden ist, führt nur zufällig zu einem Präparat mit annähernd richtigem N-Gehalt. Es wurde daher versucht, bei definiertem N-Partialdruck zu arbeiten. Nach der Phasenregel muss für die Gleichgewichte

$$5\,Al_4C_3 + 10\,N_2 \leftrightarrows 4\,Al_5C_3N + 3\,C + 8\,N_2 \leftrightarrows 20\,AlN + 15\,C \quad (1)$$

für jede Temperatur ein bestimmtes Intervall des N_2-Druckes existieren, in dem Al_5C_3N stabil ist. Um nach Gleichung (1) von links zum Carbonitrid zu gelangen, wurde Al_4C_3 (auch Gemische von $4\,Al + 3\,C$) in Stickstoff verschiedenen Partialdruckes erhitzt. Hierzu wurde N_2 mit H_2 verdünnt. Doch erwies sich, dass ein N_2-Druck von $^1/_{100}$ Atm. auch bei Temperaturen dicht unterhalb 2200° (bei der Zersetzung unter Al-Abgabe erfolgt) noch zu hoch war: Es erfolgte stets Bildung von AlN. Unter einen N-Partialdruck von $^1/_{100}$ Atm. konnte nicht heruntergegangen werden, da es dann nicht mehr möglich war, von dem so stark verdünnten N_2 genügende Mengen über das Präparat zu leiten[1]). Präparativ konnte durch Überleiten der richtigen Menge des Gasgemisches das Carbonitrid gewonnen werden, doch ist dies wiederum nur ein „zufälliges" Ergebnis und entspricht nicht der Einstellung eines Gleichgewichtes. — Auch nach Gleichung (1) von rechts also von AlN zu Al_5C_3N zu gelangen, glückte uns nicht, denn auch im H-Strom reagierte ein $AlN - C$-Gemisch bei 2000° nicht unter N-Abgabe. Dies mag an einem N-Gehalt des Bomben-Wasserstoffes gelegen haben.

Die Reinigung der zunächst gepulverten Präparate von überschüssigem Al erfolgte durch mehrstündiges Behandeln mit eisgekühlter[2]) konzentrierter Salzsäure, bis die H_2-Entwicklung aufhörte. Überschüssiger Kohlenstoff schwimmt dabei grösstenteils oben und kann abgeschöpft werden. Befördert wird diese „Flotation" durch Schütteln mit Benzol.

[1]) Um Gase über das Präparat leiten zu können, wurde ein Loch in den Boden des Kohletiegels gebohrt und dieses waagerecht liegend erhitzt.

[2]) Besonderer Vorsicht beim Reinigen bedarf es nur, wenn das Carbid sehr feinkristallin ist, oder wenn es viel freies Al enthält, da dieses sich unter starker Wärmeentwicklung löst.

Analyse.

Die Analyse[1]) der Präparate wurde durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei Siedetemperatur durchgeführt. Bei gepulverten Präparaten zersetzte sich hierbei Al_4C_3 in etwa 1 Stunde. Al_5C_3N anscheinend etwas langsamer, AlN benötigte etwa 1 Tag. Im entwickelten Gas wurden CH_4 und H_2 bestimmt; entweder durch gemeinsames Verbrennen an CuO und Bestimmung des gebildeten CO_2 und H_2O oder nach der Methode von JÄGER[2]), indem das gemessene Gas mit N_2 vermischt mehrfach durch ein mit CuO gefülltes Quarzröhrchen geleitet wurde, das zunächst auf 300° (Verbrennung des H_2), dann auf Rotglut (Verbrennung des CH_4) erhitzt war; der Gehalt an H_2 und CH_4 ergibt sich aus der Volumenabnahme. Hierdurch sind das freie Al und der gebundene C im Präparat bestimmt. Der N-Gehalt wurde durch Austreiben des NH_3 aus der salzsauren Lösung durch Kochen mit Lauge, Auffangen in 2%iger Borsäurelösung und Titration mit $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 und Methylrot bestimmt. Das Gesamt-Al wurde als Hydroxyd aus der Lösung gefällt und als Al_2O_3 gewogen. Ausserdem konnten die Präparate noch freien Kohlenstoff und Korund enthalten, die als ungelöster Rückstand gewogen wurden. Schliesslich bildet sich durch beginnende Zersetzung der Präparate an der feuchten Luft lösliches, etwa 15% Wasser enthaltendes Aluminiumoxyd, dessen Menge nur aus dem überschüssigen (nicht an C und N gebundenen und nicht freien) Al berechnet werden konnte.

Nachstehend bringen wir als Beispiel die Analysenergebnisse der beiden Präparate, deren Pulveraufnahmen in der Tabelle 1 wiedergegeben sind. Präparat A war im verschlossenen Kohletiegel (Einfüllen vor dem Anheizen) unter Einleiten von H_2 bei etwa 2100° (20 Minuten) dargestellt worden, Präparat B bei offenem Tiegel bei 1800°. Beide Präparate waren vor der Analyse nicht gereinigt worden.

Präparat Röntgenbild (s. S. 134)		A Al_4C_3	B Al_5C_3N
Unlösliches (C und Korund)		8·15% (Graphit)	5%
Vom Gelösten:	N (aus NH_3)	0·59%	9·00%
	Carbid-C (aus CH_4)	22·70%	17·17%
	freies Al (aus H_2)	0·00%	nicht bestimmt
	Gesamt-Al	72·85%	73·08%
Demnach:	Al_4C_3	84·8 %	—
	Al_5C_3N	7·7 %	88·2%
	AlN	—	6·8%
	freies Al	—	nicht bestimmt
	lösliches Al_2O_3+15% H_2O	7·9 %	nicht bestimmt
		100·4 %	

[1]) Die Durchführung zahlreicher Analysen verdanken wir Herrn Direktor M. KUPFFER. [2]) JÄGER, J. Gasbel. **40** (1898) 764.

Wie erwähnt, zeigten Präparate mit 6 bis 9% N bei der röntgenographischen Untersuchung keine Al_4C_3- und keine AlN-Linien, sondern ein eigenes Röntgenspektrum. Damit ist die Existenz eines Carbonitrids erwiesen. Da ein Präparat mit 5% N bereits Al_4C_3-Linien erkennen liess und ein Präparat mit 14% N sehr starke AlN-Linien zeigte, ist auch die Zusammensetzung der Verbindung bereits einigermassen eingeschränkt. Die exakte Sicherstellung der Formel Al_5C_3N ergibt sich erst aus der Strukturbestimmung (siehe die anschliessende Arbeit). Diese wurde an Einkristallen durchgeführt. Um die Identität dieser Einkristalle mit den analysierten Pulverdiagramm-Präparaten zu erweisen, wurden einerseits aus den Einkristallaufnahmen die Pulverdiagramme berechnet und mit den gefundenen Diagrammen verglichen (siehe Tabelle 1), andererseits wurden unter dem Mikroskop etwa 1 mg Carbonitrideinkristalle zusammengesucht und auf den N-Gehalt hin untersucht. Die Bestimmung wurde kolorimetrisch durchgeführt: Die gewogenen Kriställchen wurden in Salzsäure gelöst, das NH_3 nach Zusatz von Lauge in einige Kubikzentimeter Salzsäure überdestilliert, mit NESSLERS Reagenz versetzt und in einem Zeisschen Colorimeter mit gleich behandelten NH_4Cl-Lösungen bekannten Gehaltes verglichen. Wir fanden im Präparat 7 ± 1% N.

Zu erwähnen ist noch, dass bei der Zersetzung der Al_5C_3N-Präparate mit Säuren neben CH_4 stets höhere, flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, die der Analyse entgingen, da sie als fettiger Überzug an der Wand des Zersetzungsgefässes haften blieben. Bei den kristallisierten Al_4C_3-Präparaten war dies nicht oder kaum der Fall, dagegen sehr stark beim „amorphen" Al_4C_3[1]).

Ganz N-freies Al_4C_3 erhielten wir nur im gasdichten Porzellanrohr des Molybdänofens in H_2-Atmosphäre. — Unser bestes Al_4C_3-Präparat (aus dem Kohlerohrofen, kristallisiert) enthielt 94·3% Carbid.

Röntgenbild.

Eine eindeutige Unterscheidung von Al_4C_3 und Al_5C_3N ist (von einer Analyse abgesehen) nur durch eine Röntgenaufnahme möglich. Am deutlichsten ist der Unterschied bei einer LAUE-Aufnahme: Das Carbid zeigt trigonale, das Carbonitrid hexagonale Symmetrie (siehe

[1]) Bei „amorphem" Carbid ist die Bildung von ungesättigten und von flüssigen Kohlenwasserstoffen von K. HOFER (Diss., Darmstadt 1924) beobachtet worden.

Fig. 1 der folgenden Arbeit). Aber auch eine gute Pulveraufnahme ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung beider Verbindungen, wenn auch infolge des Zusammenfallens der stärksten Linien beider eine kleine Beimengung der anderen Verbindung nicht leicht zu erkennen ist.

Die folgende Tabelle 1 enthält den Anfang des Verzeichnisses der Linien des Al_4C_3-Präparates A und des Al_5C_3N-Präparates B (siehe

Tabelle 1. Die Pulverdiagramme von Al_4C_3 und Al_5C_3N.

Al_4C_3					Al_5C_3N				
$(hkl)_{hex.}$	$10^4 \cdot \sin^2\vartheta$		Intensität		(hkl)	$10_4 \cdot \sin^2\vartheta$		Intensität	
	ber.	gef.	ber.	gef.		ber.	gef.	ber.	gef.
0 0 3, 0 0 6	—	—	—	—	0 0 2, 0 0 4, 0 0 6	—	—	—	—
1 0 1	724	741	m	sst	1 0 0	734	744	m	st
1 0 $\bar{2}$	752		st		1 0 1	747		st	
0 0 9	772	—	—	—	1 0 2	785	780	m	s
					0 0 8	815	—	—	—
1 0 4	866	—	—	—	1 0 3	849	842	m	s
1 0 $\bar{5}$	952	954	m	mst	1 0 4	938	939	m	sm
					1 0 5	1052	1049	st	mst
1 0 7	1181	1183	st	st	1 0 6	1193	1195	st	mst
					0 0 10	1275	1279	m	m
1 0 $\bar{8}$	1323	1321	s	ss	1 0 7	1358	1367	s	ss
0 0 12	1372	1376	m	mst					
(Verunreinigung		1526	—	ss)	(Verunreinigung		1470	—	s)
					1 0 8	1549	1541	m	s
1 0 10	1667	1662	m	sm					
					1 0 9	1766	1775	st	mst
1 0 $\bar{11}$	1868	1862	m	sm	0 0 12	1836	—	—	—
0 0 15	2145	—	—	—	1 0 10	2005	2015	s	ss
1 1 0	2143	2147	st	st	1 1 0	2202	2200	st	sst
1 1 3	2228	—	—	—	1 1 2	2253	2245	s	ss
1 0 13	2323	2320	s	ss	1 0 11	2277	—	s	—
					1 0 4	2406	2407	s	ss
1 1 6	2486	—	—	—	0 0 14	2500	—	—	—
1 0 $\bar{14}$	2581	2583	st	m	1 0 12	2570	2570	m	mst
					1 1 6	2661	2646	s	ss
2 0 $\bar{1}$	2867	2881	s	s					
2 0 2	2895		m		1 0 13	2889	2890	s	ss
1 1 9	2914	—	s	—	2 0 0	2936	2941	s	m
					2 0 1	2979		m	

Analyse S. 132). Daneben sind die aus der Einkristallaufnahme berechneten Pulverdiagramme verzeichnet, um die Identität der Einkristalle mit den analysierten Pulvern zu beweisen.

Eigenschaften.

Sowohl das Carbid wie das Carbonitrid bilden eine kristalline Masse. Das Carbid war bei höchster Herstellungstemperatur (2100° bis 2200°) oft zu einem kompakten Regulus zusammengeschmolzen und haftete so fest im Reaktionsrohr, dass dieses zerschlagen werden musste. Das Carbonitrid war immer locker, es setzt sich offenbar durch Sublimation reifartig im Reaktionsrohr ab. Die grössten Kristalle beider Verbindungen waren hexagonale Blättchen von 0·5 mm Durchmesser und 0·01 mm Dicke. Charakteristisch ist für Al_5C_3N, dass die Blättchen manchmal (keineswegs immer) abgerundete und ausgebuchtete Ränder hatten (siehe Fig. 1a, b), was vielleicht auch auf besonders leichte Flüchtigkeit hinweist[1]).

a b c

Fig. 1. Charakteristische Kristalle, etwa 100mal vergrössert. (Dunkle Stellen — Fremdkörper.) a) Al_5C_3N mit teilweise abgerundeten, ausgebuchteten Kanten. b) Al_5C_3N, besonders stark „angefressen", mit Al_4C_3-Einschluss. c) Al_4C_3 mit Newtonschen Ringen infolge beginnender Aufblätterung.

Die Farbe kann nur nach einiger Übung zur Unterscheidung der beiden Verbindungen dienen, besonders da sie meist durch Verunreinigungen gefälscht ist. Al_4C_3 ist gelb, grobkristallines orange, Al_5C_3N ist braun, beide sind oft grünlich. Unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht sind saubere Al_4C_3-Kristalle goldgelb, Al_5C_3N-Kristalle grünlich-braun. Im auffallenden Licht zeigt Al_5C_3N Fettglanz, Al_4C_3 an kompakten aus dem Schmelzfluss erstarrten Stücken einen irrisierenden Perlmutterglanz, der durch die ausserordentlich leichte Spaltbarkeit hervorgerufen sein mag.

[1]) O. Ruff und E. Jellinek (Z. anorg. allg. Chem. **97** (1916) 312) erwähnen die Flüchtigkeit eines Präparates mit 40% Al_4C_3 und 50% AlN (also nach unserer Auffassung 51% Al_5C_3N und 39% AlN) bei 1700° und 15 mm Druck.

Im Polarisationsmikroskop erwiesen sich die Kristalle beider Verbindungen als optisch einachsig, positiv.

Die Spaltbarkeit nach der Basis zeigt sich beim Al_4C_3 oft darin, dass die Kriställchen unter dem Mikroskop Scharen NEWTONscher Ringe[1]) zeigen, die durch vom Rande ausgehende Aufspaltungen des Kristalles hervorgerufen werden (siehe Fig. 1c); ferner darin, dass bei beginnender Zersetzung an der Luft die Blättchen durch Zerfall in Lamellen, die sich voneinander abheben, ein Vielfaches der ursprünglichen Dicke erreichen[2]). Letzteres wurde auch beim Al_5C_3N beobachtet, wenn auch weniger ausgeprägt.

Die Dichten wurden sowohl pyknometrisch (mit Toluol) als auch nach der Schwebemethode (mit Acetylentetrabromid—Benzol-Gemischen) bestimmt:

	Pyknometrisch	Schwebemethode	Röntgenographisch[3])
Al_4C_3	2·94; 2·96	2·93	2·99
Al_5C_3N	2·94; 2·98	2·97	3·04
AlN	—	—	3·26

Härte: Al_5C_3N ritzt leicht Glas, ebenso wie Al_4C_3 und AlN.

Leitfähigkeit: In einem Glasrohr zwischen Kupferstäben zusammengepresstes Al_4C_3-Pulver zeigte keinen mit einem Milliamperemeter nachweisbaren Stromdurchgang beim Anlegen einer Spannung von 120 Volt. Daraus berechnet sich die spezifische Leitfähigkeit eines Kubikzentimeter-Würfels des Pulvers zu $< 10^{-5}$ rez. Ohm. Graphithaltiges Carbid besitzt nachweisbare Leitfähigkeit.

Unsere Beobachtungen über das chemische Verhalten sind in den Kapiteln „Darstellung" und „Analyse" wiedergegeben. — Gepulverte Präparate beider Verbindungen zersetzen sich an der Luft in einigen Wochen vollständig, gute Einkristalle halten sich einige Monate.

Frühere Untersuchungen über Eigenschaften des Al_4C_3 werden teilweise durch einen Carbonitridgehalt gefälscht worden sein.

So haben z. B. RUFF und JELLINEK (loc. cit.) die Flüchtigkeit und den Dissoziationsgrad des Dampfes an Al_4C_3-Präparaten bestimmt, die 10% AlN, also wohl 45% Al_5C_3N enthielten. Im wesentlichen dürften die Ergebnisse aber trotzdem richtig sein, da auch Al_4C_3 sicher flüchtig ist.

[1]) Durch Beobachtung im monochromatischen Licht verschiedener Wellenlänge erwiesen. [2]) Diese Aufspaltung macht sich auch in der Verzerrung der Reflexe der LAUE-Aufnahme Fig. 1 der nachfolgenden Arbeit bemerkbar. [3]) Vgl. die folgende Arbeit.

Die Bildungswärme von Al_4C_3 ist von MEICHSNER und ROTH[1]) an einem Carbid mit 1·40% AlN zu 20 ± 3 kcal bestimmt worden. Da das AlN mit Al_4C_3 zu 6·3% Al_5C_3N verbunden gewesen sein wird, fehlt die Berücksichtigung der entsprechenden (unbekannten) Verbindungswärme. Der hierdurch bedingte Fehler liegt aber sicher noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Von PRESCOTT und HINCKE[2]) sind Stickstoff-Gleichgewichtsdrucke gemessen worden. Die Autoren glaubten die Reaktion (1) vor sich zu haben, während es sich nach unserer Auffassung um Reaktion (2) oder (3) gehandelt haben wird:

(1) $Al_4C_3 + 2\,N_2 = 4\,AlN + 3\,C$; $Q_1 = 247 \pm 30$ kcal.

(2) $Al_5C_3N + 2\,N_2 = 5\,AlN + 3\,C$; $Q_2 = 247 - Q_4$ ($= 252$ nach Versuch A und B von PR. und H.).

(3) $5\,Al_4C_3 + 2\,N_2 = 4\,Al_5C_3N + 3\,C$; $Q_3 = 247 + 4\,Q_4$ ($= 294$? nach Versuch C von PR. und H.).

(4) $Al_4C_3 + AlN = Al_5C_3N$; Q_4.

Vielleicht ist folgende Deutung zulässig. PRESCOTT und HINCKE ziehen durch die gesamten von ihnen bestimmten Punkte im $p(N_2) - T$-Diagramm eine Kurve, aus deren Neigung ($d \ln p/d\,T$) sie eine Wärmetönung von 254 kcal bei 1602° C berechnen. Nun ist anzunehmen, dass es sich bei den Versuchsreihen A und B um Reaktion (2) handelte, da viel Stickstoff zum Präparat zugelassen wurde; wertet man diese Versuche für sich aus, so ergibt sich etwa Q_2 (1600° C) = 252 kcal. Die Versuchsreihe C, bei der mit weniger Stickstoff gearbeitet wurde, liegt möglicherweise im Gebiet der Reaktion (3); hierfür spricht, dass diese Punkte allein genommen einen etwas steileren Kurvenverlauf ergeben, der 294 kcal entspricht. Wir haben bei den obigen Reaktionsgleichungen noch die Wärmetönungen angeschrieben, die sich aus den Bildungswärmen des Al_4C_3 (20 kcal) und des AlN (68 kcal[3])) ergeben, wobei noch mit Hilfe der spezifischen Wärmen auf 1600° C extrapoliert wurde[4]). Der angegebene Wert von $Q_1 = 247$ kcal müsste, wie das Reaktionsschema zeigt, zwischen den beiden für Q_2 und Q_3 angenommenen Werten liegen, doch sind alle Angaben für eine derartige Gegenüberstellung zu unsicher. Es scheint uns daher auch nicht angängig, aus Q_2 und Q_3 den Wert Q_4 (1600° C) = 8 kcal abzuleiten. Ebenso kann leider der Feststellung kein Wert beigelegt werden, dass sich die Dissoziationsdruckkurve von Versuch C mit der von Versuch A und B bei 1700° C schneidet, wonach bei unserer Deutung Al_5C_3N nur unterhalb dieser Temperatur beständig wäre.

---

[1]) MEICHSNER, A. u. ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 19. [2]) PRESCOTT, C. H. und HINCKE, W. B., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 3228. [3]) Aus der von F. FICHTER und E. JENNY (Helv. chim. Acta **5** (1922) 448) bestimmten Verbrennungswärme des AlN (128 kcal) und der Bildungswärme des Al_2O_3 nach A. MEICHSNER und W. A. ROTH (loc. cit.). [4]) Zu Q_1 (20°) = 252 ± 20 kcal sind hierfür -5 ± 10 kcal hinzuzufügen, so dass man Q_1 (1600°) = 247 ± 30 kcal erhält.

Besondere Carbide.

„Amorphes" Carbid. Nach K. HOFER[1]) bildet sich bei tieferen Temperaturen aus Al und C ein amorphes Carbid. Wir erwähnten bereits, dass ein von uns bei 1500° im H_2-Strom dargestelltes Präparat — ein kanariengelbes Pulver, in dem mikroskopisch keine Kristalle zu erkennen waren — sich röntgenographisch als kristallines Al_4C_3 erwies. Die Beobachtung von HOFER, dass sich das „amorphe" Carbid beim Erhitzen auf 1000° in Al und C zersetzt, können wir uns daher nicht erklären. Die Analyse unseres, sonst mit dem HOFERschen in allem übereinstimmenden Präparates ergab: kein N, kein freies Al, 3·1% Unlösliches (Korund), 20·2% C (als CH_4 bestimmt)[2]) entsprechend 60·6% Al_4C_3. Der Rest dieses sehr feuchtigkeitsempfindlichen Präparates bestand wohl wie bei K. HOFER aus $Al_2O_3 \cdot xH_2O$.

Technisches Carbid, das ebenfalls „amorph" ist, ergab auch das Röntgenbild des kristallisierten Al_4C_3 (ein technisches Carbid enthielt viel NaF).

Al_9C_3 und Al_3C_2. E. BAUR und R. BRUNNER (loc. cit.) haben durch Schmelzpunktbestimmungen an den Systemen $Al-Al_4C_3$ und $Al-Al_2O_3$ die Existenz der Verbindungen Al_9C_3 und Al_8O_9 wahrscheinlich gemacht. Prof. E. BAUR hat uns freundlicherweise diese Präparate zur röntgenographischen Untersuchung überlassen, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen. Die Untersuchung hat jedoch eindeutig ergeben, dass diese Präparate bei Zimmertemperatur keine Verbindungen, sondern Gemische von Al und Al_4C_3, bzw. Al und Al_2O_3 (Korund) darstellen[3]). Falls die Verbindungen bei hoher Temperatur existieren, zerfallen sie also beim Abkühlen wieder. Auch ein von uns hergestelltes Präparat der ungefähren Zusammensetzung Al_9C_3 (83·1% Al) zeigte auf dem Pulverdiagramm nur Al_4C_3- und Al-Linien. Dass Al_4C_3 bei hoher Temperatur überschüssiges Al aufzunehmen vermag, geht auch aus unseren Beobachtungen hervor (siehe „Darstellung"). Dort ist auch dargelegt, dass das von O. RUFF und E. JELLINEK (loc. cit.) beschriebene Carbid Al_2C_3 nach

[1]) HOFER, K., Diss., Darmstadt 1924. WÖHLER, L. und HOFER, K., Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 249. Vgl. auch PRING, J. N., J. chem. Soc. London **93** (1908) 2104. GNIADEK, B., Diss., München T. H. 1913. [2]) Der wirkliche C-Gehalt des Präparates wird etwas höher gewesen sein, da sich bei der Zersetzung auch flüssige Kohlenwasserstoffe bilden (siehe „Analyse"). [3]) Wir erwähnen hier beiläufig auch unsere Untersuchung am Al_8O_9-Präparat. Die Filmvermessung findet sich in der Dissertation von K. F. SPIESS, Bonn 1935.

unserer Auffassung ein feindisperses Gemisch darstellt, das durch Entmischung einer solchen festen Lösung entsteht.

Für das Al_9C_3-Präparat sind nachfolgend die vermessenen Durchmesser der DEBYE-Ringe (D in Millimeter) den für Al und Al_4C_3 berechneten gegenübergestellt. Auch die Intensitäten zeigen Übereinstimmung. (Der Reflex mit $D = 43{\cdot}9$ ist ein Basisreflex (0012) und ist beim reinen Al_4C_3 durch die Orientierung der blättchenförmigen Kristalle in der Kapillare verstärkt.)

Al_9C_3		Al		Al_4C_3		Al_9C_3		Al		Al_4C_3	
D beob.	Int. beob.	D ber.	Int. beob.	D ber.	Int. beob.	D beob.	Int. beob.	D ber.	Int. beob.	D ber.	Int. beob.
31·6	sst			31·6	sst	67·9	ss			67·6	s
36·1	m			35·9	mst	70·9	s			70·4	sm
38·7	sst	38·6	sst			73·3	mst			72·6	st
40·4	mst			40·2	st	78·9	st	78·4	st		
43·9	ss			43·5	mst	80·8	ss			80·2	sm
45·1	st	44·8	st			83·4	m	82·6	m		
48·4	s			48·2	sm	87·4	sm			86·8	sm
51·3	s			51·2	sm	90·9	s			90·6	sm
55·3	st			55·2	st	93·3	s			92·8	sm
61·4	m			61·1	m	96·0	sm			95·6	m
65·6	st	65·2	st	65·6	s	99·7	sm	99·2	sm		

Die Struktur des Aluminiumcarbonitrids Al_5C_3N.

Von

M. v. Stackelberg und **K. F. Spiess.**

(Aus der physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 35.)

Die röntgenographische Untersuchung des Al_5C_3N ergibt eine hexagonale Struktur: $a=3{\cdot}280$ Å, $c=21{\cdot}55$ Å, $Z=2$; Raumgruppe C_{6v}^4. Die Atome befinden sich in den zweizähligen Lagen a) $0\,0\,u$, $0\,0\,\frac{1}{2}+u$, b) $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}+u$. Parameter siehe Tabelle 1, S. 150.

Das Gitter besteht aus hexagonalen Atomebenen. 5 *Al*-Ebenen mit dazwischengelagerten 3 *C*-Ebenen und 1 *N*-Ebene bilden eine Schicht. Die Schicht besteht aus einem wie bei Al_4C_3 gebauten Teil und einem *AlN*-Teil. Die Gitterkonstanten von Al_5C_3N stehen in einfachen Beziehungen zu denen von Al_4C_3 und *AlN*.

Die Gitterkonstanten von *AlN* werden neu bestimmt: $a=3{\cdot}104$ Å, $c=4{\cdot}965$ Å. Für den „einwertigen Radius" (Zachariasen) des N^{3-}-Ions wird der Wert $2{\cdot}15$ Å vorgeschlagen. — Anscheinend vermag *AlN* etwas Al_4C_3 unter Gitteraufweitung aufzunehmen.

Die Formel des in vorstehender Arbeit beschriebenen Carbonitrids konnte durch die Analyse nur mit einiger Wahrscheinlichkeit zu $Al_5C_3N(=Al_4C_3\cdot AlN)$ bestimmt werden. Durch die nachfolgenden röntgenographischen Untersuchungen wird diese Formel jedoch sichergestellt.

Elementarbereich und Raumgruppe.

Die Einkristalluntersuchungen wurden an hexagonalen Blättchen von etwa $0{\cdot}5$ mm Durchmesser und $0{\cdot}01$ mm Dicke durchgeführt. Laue-Aufnahmen senkrecht zur Blättchenebene ergaben die Symmetrie C_{6v}. Hierin unterscheidet sich das Carbonitrid am augenfälligsten vom Carbid Al_4C_3[1]), das die Symmetrie C_{3v} aufweist (siehe Fig. 1).

Die hexagonalen Gitterkonstanten wurden durch Schichtlinienaufnahmen bestimmt und durch Pulveraufnahmen präzisiert:

$$a=3{\cdot}280\pm0{\cdot}006\text{ Å},\quad c=21{\cdot}55\pm0{\cdot}05\text{ Å},\quad c/a=6{\cdot}575\pm0{\cdot}005.$$

---

[1]) Strukturbestimmung des Al_4C_3: v. Stackelberg, M. und Schnorrenberg, E., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 37.

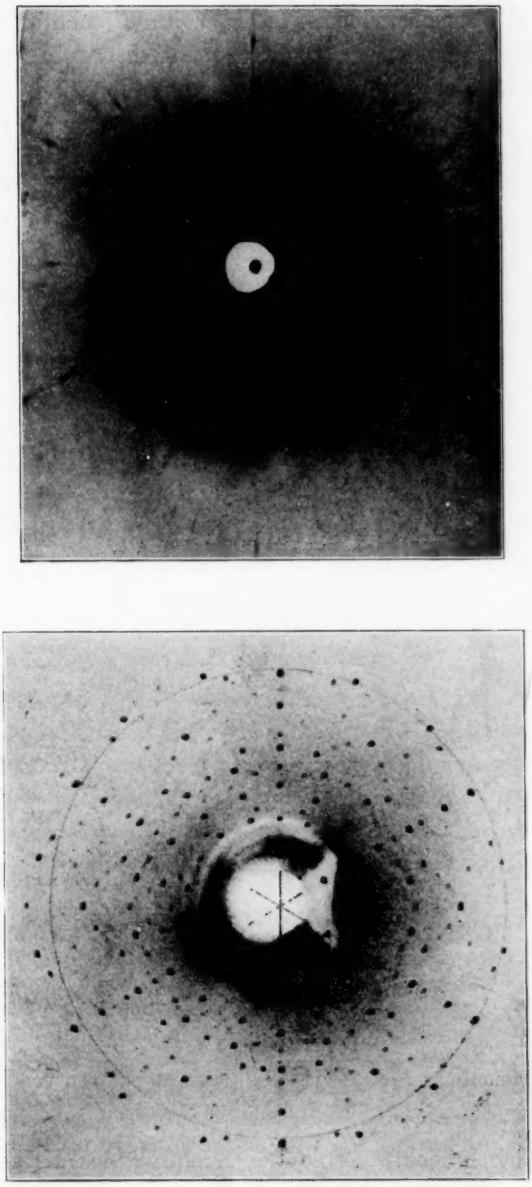


Fig. 1a. LAUE-Aufnahmen von Al_4C_3 (oben) und Al_5C_3N (unten).

Die a-Achse liegt parallel der Blättchenkante. —

Mit zwei Formelgewichten Al_5C_3N im Elementarbereich ergibt sich die röntgenographische Dichte zu $3{\cdot}04 \pm 0{\cdot}02$ in guter Übereinstimmung mit der pyknometrisch bestimmten ($2{\cdot}97$).

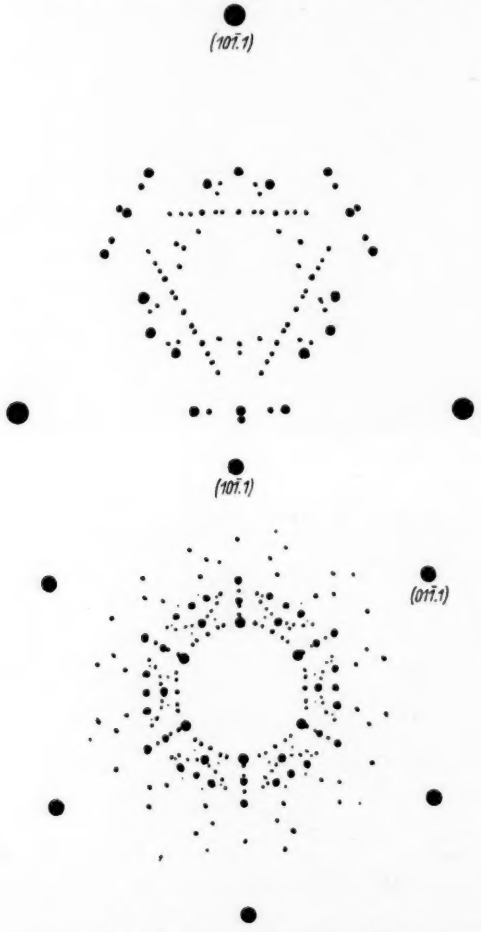


Fig. 1b. Gnomonische Projektionen der LAUE-Aufnahmen von Al_4C_3 (oben) und Al_5C_3N (unten).

Die Schichtlinienaufnahme bei Drehung des Kristalls um die Blättchennormale (c-Achse) zeigt wegen des grossen Wertes von c/a ausgeprägte Schichtlinien zweiter Art. Wie beim Al_4C_3 sind auch hier zwei Arten solcher Schichtlinien zu beobachten: 1. Die mit

$h-k=3n$ (also die Reflexreihen $11l$, $30l$, $22l$ ...) haben alle den gleichen Intensitätsgang und zeigen Auslöschung, wenn l ungerade. 2. Die mit $h-k\neq 3n$ (also die Reflexreihen $10l$, $20l$, $21l$ ...) haben in sich auch alle den gleichen Intensitätsgang und weisen keine systematischen Auslöschungen auf.

Durch WEISSENBERG-Aufnahmen wurden die angegeben Auslöschungen und Intensitätsgesetzmässigkeiten bestätigt. Für die Basisreflexe $(00l)$ ergab sich nach den Intensitäten und Auslöschungen die Zugehörigkeit zu den Reflexreihen mit $h-k=3n$.

Die erwähnten Auslöschungen werden von keiner Raumgruppe verlangt, wohl aber von den beiden folgenden zweizähligen Punktlagen[1]):

a) $00\ u,\ 00\frac{1}{2}+u$, b) $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u,\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+u$.

Die Atome befinden sich somit wie beim Al_4C_3 auf den drei Geraden $[001]_{0\,0}$, $[001]_{1/3\,2/3}$, $[001]_{2/3\,1/3}$. Auch das Al_5C_3N-Gitter ist somit aus lauter geometrisch identischen hexagonalen Atomebenen aufgebaut, die in der Richtung der c-Achse übereinandergelagert sind[2]).

Die mit diesen Atomlagen und der gefundenen LAUE-Symmetrie vereinbaren Raumgruppen sind D^6_6, D^4_{3h}, C^4_{6v}, D^4_{6h}.

Der Bau des *Al*-Gitters.

Im Elementarbereich befinden sich, wenn die angenommene Carbonitridformel richtig ist, 10 *Al*-Atome, d. h. es liegen zehn hexagonale *Al*-Ebenen übereinander. In bester Übereinstimmung hiermit sind die Reflexe der Basis $(00l)$ (und alle Reflexe hkl mit $h-k=3n$) von überragender Intensität, wenn $l=0$, 10 oder 20 ist[3]). Die Abstände der *Al*-Ebenen voneinander müssen daher annähernd gleich

[1]) Vgl. die Tabellen von R. W. G. WYCKOFF (Z. Kristallogr. **63** (1926) 533) und von E. SCHNEIDER (Z. Kristallogr. **77** (1931) 306, Tabelle 4_{10}). — Die ebenfalls möglichen durch ein Symmetriezentrum verdoppelten Atomlagen brauchen nicht gesondert behandelt zu werden. [2]) Auch hier kann diese Aussage durch den Intensitätsabfall der $(hk0)$-Reflexe mit wachsenden Reflexionswinkeln geprüft werden: Es zeigt sich, wie zu erwarten, dass die Reflexe mit $h-k=3n$ einerseits und mit $h-k\neq 3n$ andererseits in sich normalen Intensitätsabfall zeigen. Das Intensitätsverhältnis beider Gruppen zueinander ist annähernd 20:1. [3]) Dies bestätigt, dass 10 *Al*-Atome im Elementarbereich sind, und — da alle Atome zweizählige Lagen einnehmen — dass 5 *Al*-Atome in der Carbonitridformel sind. Diese haben 15 Valenzen, die nur von $3\,C+1\,N$ abgesättigt werden können. Weitere Bestätigungen der Formel Al_5C_3N ergeben sich aus dem Vergleich der Gitterkonstanten und Molvolumina von Al_5C_3N, Al_4C_3 und AlN (siehe S. 151).

sein. Da eine Übereinanderlagerung Atom über Atom sehr unwahrscheinlich ist, entscheiden wir uns für eine Übereinanderlagerung auf Lücke, d. h. nach dem Prinzip einer dichtesten Kugelpackung. Dann gibt es vier verschiedene Möglichkeiten, das *Al*-Gitter mit den obengenannten Atomlagen aufzubauen[1]):

A. $2 \cdot 2$ *Al* in (a) mit den Idealparametern $U_{\mathrm{I}} = 54°$, $U_{\mathrm{II}} = 126°$
$3 \cdot 2$ *Al* in (b) mit $U_{\mathrm{III}} = 18°$, $U_{\mathrm{IV}} = 90°$, $U_{\mathrm{V}} = 162°$.

B. $2 \cdot 2$ *Al* in (a) mit $U_{\mathrm{I}} = 54°$, $U_{\mathrm{II}} = 126°$
$3 \cdot 2$ *Al* in (b) mit $U_{\mathrm{III}} = 18°$, $U_{\mathrm{IV}} = -90°$, $U_{\mathrm{V}} = 162°$.

C. $1 \cdot 2$ *Al* in (a) mit $U_{\mathrm{I}} = 54°$
$4 \cdot 2$ *Al* in (b) mit $U_{\mathrm{II}} = 18°$, $U_{\mathrm{III}} = 90°$, $U_{\mathrm{IV}} = -126°$, $U_{\mathrm{V}} = 162°$.

D. $5 \cdot 2$ *Al* in (b) mit $U_{\mathrm{I}} = 18°$, $U_{\mathrm{II}} = 90°$, $U_{\mathrm{III}} = 162°$, $U_{\mathrm{IV}} = -54°$, $U_{\mathrm{V}} = -126°$.

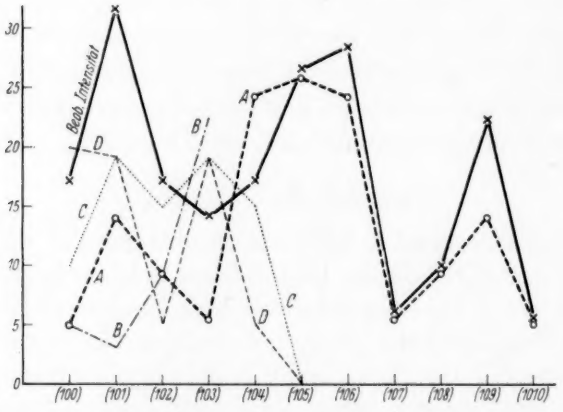


Fig. 2. Vergleich der Strukturfaktoren der *Al*-Gitter *A*, *B*, *C* und *D* mit den beobachteten Intensitäten (Quadratwurzeln).

In Fig. 2 sind die Strukturfaktoren der aufgezählten *Al*-Gitter für die Reflexe $(10l)$ mit den Quadratwurzeln der beobachteten Intensitäten verglichen[2]). Es zeigt sich, dass nur *A* eine so weitgehende Übereinstimmung mit der Beobachtung ergibt, dass durch das Hinzutreten der Metalloidatome und durch geringe Deformation

[1]) U (V, W) sind Parameter in Graden: $U = 2\pi u$. Mit V und W werden die Parameter der *C*- bzw. *N*-Atome bezeichnet. [2]) Für *B*, *C* und *D* sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit nur die Anfänge der Kurven eingezeichnet worden.

des Idealgitters die Erzielung voller Übereinstimmung möglich erscheint. — Als Koordinatenanfangspunkt des Gitters A ist ein Symmetriezentrum gewählt. Indem wir aus später ersichtlichen Gründen die Numerierung der Atome ändern, erhalten wir als

Ideallagen der Al-Atome

$2 \cdot 2$ Al in $00u$, $00\frac{1}{2}+u$ mit $U_{\mathrm{I}}=54°$, $U_{\mathrm{IV}}=126°$

$3 \cdot 2$ Al in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+u$ mit $U_{\mathrm{II}}=18°$, $U_{\mathrm{V}}=90°$, $U_{\mathrm{III}}=162°$.

Dieses Gitter ist in Fig. 4 abgebildet.

Die Unterbringung der Metalloidatome.

Im Elementarbereich sind 6 C- und 2 N-Atome in den erwähnten zweizähligen Lagen (a) und (b) unterzubringen. Da C und N röntgenographisch kaum zu unterscheiden sind, behandeln wir die acht Metalloidatome („X-Atome") zunächst gemeinsam.

Aus dem (Anm. 2, S. 143) erwähnten Intensitätsverhältnis der $(hk0)$-Reflexe mit $h-k=3n$ zu denen mit $h-k \neq 3n$ $(=20:1)$ lässt sich — die Richtigkeit des angenommenen Al-Gitters vorausgesetzt — ableiten, dass je eine Hälfte der X-Atome die Lagen (a) und (b) besetzt. Denn dann ergibt sich das genannte Intensitätsverhältnis wie 50 : 1, was noch verträglich mit dem beobachteten (roh geschätzten) Wert 20 : 1 ist, während die beiden anderen geometrisch möglichen Verteilungen — alle 8 X-Atome in (b) oder 6 in (b) und 2 in (a) — beide das nicht mehr mögliche Intensitätsverhältnis 500 : 1 ergeben. Es befinden sich also 4 X-Atome in (a) und 4 in (b).

Ferner ist für die Unterbringung der X-Atome anzunehmen, dass sich die hexagonalen X-Ebenen mit den Al-Ebenen abwechseln werden. Aber nach je 5 Al-Ebenen muss wegen der Zusammensetzung Al_5X_4 eine X-Ebene fehlen. Wie beim Al_4C_3 wird diese „Schichtgrenze" für die Spaltbarkeit verantwortlich zu machen sein. Wir setzen (wie beim Al_4C_3) diese Grenze an die Stelle, von der aus die beiden zweitletzten Al-Ebenen der beiden angrenzenden Al_5X_4-Schichten den letzten Al-Ebenen jeweils gegenüberstehen; so also, dass die in Fig. 4 gezeichnete, die Al-Atome verbindende Linie einen Knick beiderseits der Grenze zeigt. Die in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnete Grenze befindet sich dann in der Höhe 72° und wiederholt sich natürlich alle 180°. (Die Unterbringung der Grenze in 108° wäre geometrisch identisch.) Nun ist es möglich 2 X-Atome in den Tetraederlücken des Al-Gitters in (b) mit $V=45°$ und in (a) mit

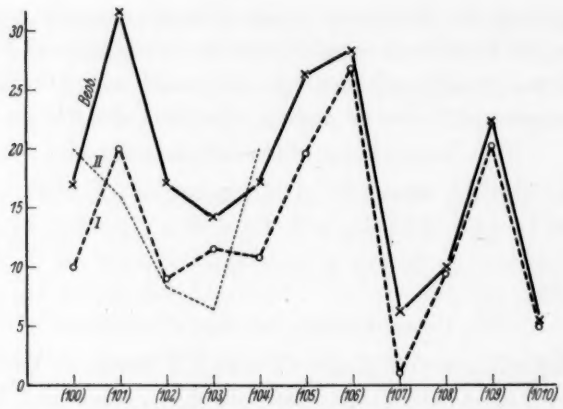


Fig. 3. Vergleich der Strukturfaktoren der Gitter mit den Metalloidatomlagen I und II mit den beobachteten Intensitäten.

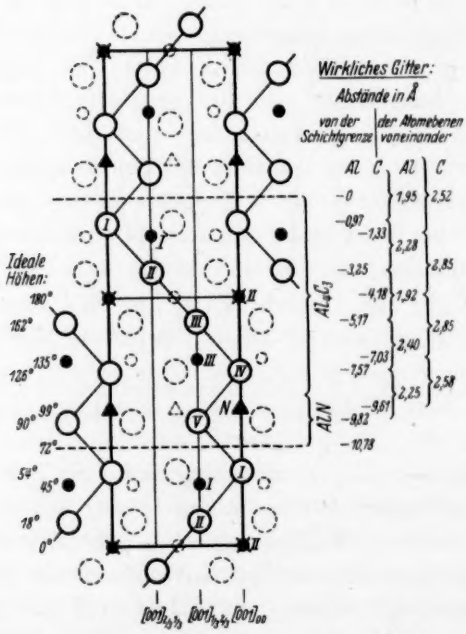


Fig. 4. Der hexagonale Elementarbereich des Al_5C_3N-Gitters, (11$\bar{2}$0)-Ebene. Atome in Ideallagen. Grosse Kreise — *Al*-Atome; kleine Kreisflächen — *C*-Atome; Dreiecke — *N*-Atome. Gestrichelt — Atome $a/2$ über und (zugleich) unter der Zeichenebene. Rechts Angaben für das wirkliche Gitter.

$V = 99°$ so unterzubringen, dass sich beiderseits der Grenze je ein X- und ein Al-Atom gegenüberstehen — wie beim Al_4C_3. — Damit ist ein X-Paar in (a) und eines in (b) untergebracht und es sind (a) und (b) noch je einmal zu besetzen. Machen wir die Annahme, dass auch im X-Gitter die hexagonalen Atomebenen in möglichst gleichmässigen Abständen auf Lücke übereinanderliegen, so ist dies nur möglich, wenn wir das eine der beiden übriggebliebenen X-Paare in (a) mit $V = 0$ setzen (Oktaederlücke) und das andere in (b) und zwar entweder (I) mit $V = 135°$ oder (II) mit $V = -36°$.

Zwischen den beiden Möglichkeiten I und II lässt sich durch eine Intensitätsberechnung[1]) entscheiden. Wie Fig. 3 zeigt, ergibt II schon bei den beiden ersten angegebenen Reflexen eine Diskrepanz mit der Beobachtung, die durch kleine Änderungen der Parameter nicht fortzuschaffen ist. Dagegen ergibt I eine durchaus befriedigende Übereinstimmung, die gegenüber der Kurve des bloßen Al-Gitters (Fig. 2) eine wesentliche Verbesserung aufweist. Die abgeleitete Unterbringung der Metalloidatome erhält dadurch einen hohen Wahrscheinlichkeitsgrad. Der endgültige Beweis dieses Gitters ergibt sich durch die Festlegung der genauen Atomparameter.

Besprechung des Idealgitters.

Wir erhalten somit das in Fig. 4 abgebildete Idealgitter. Die Atome befinden sich in den zweizähligen Lagen:

(a) $00\ u$, $00\frac{1}{2}+u$, (b) $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}+u$.

Al_I in (a) mit $U_I = 54°$	C_I in (b) mit $V_I = 45°$
Al_{II} in (b) mit $U_{II} = 18°$	C_{II} in (a) mit $V_{II} = 0°$
Al_{III} in (b) mit $U_{III} = 162°$	C_{III} in (b) mit $V_{III} = 135°$
Al_{IV} in (a) mit $U_{IV} = 126°$	N in (a) mit $W = 99°$
Al_V in (b) mit $U_V = 90°$	

Wir haben hier dem N-Atom einen bestimmten Platz innerhalb der röntgenographisch festgelegten Metalloidatomlagen zugewiesen, weil dadurch, wie ein Vergleich der Fig. 4 mit dem Al_4C_3-Gitter[2]) zeigt, ein Aufbau des Gitters entsteht, in dem jede Al_5C_3N-

[1]) Für das Streuvermögen der Atome wurde hier eingesetzt: $F_{Al} = 1$, $F_X = 1/2$.

[2]) Fig. 2, S. 43 bei v. Stackelberg, M. und Schnorrenberg, E., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934).

Schicht aus einer Al_4C_3- und einer AlN-Schicht besteht, die genau so gebaut sind wie in diesen Verbindungen.

Das Gitter ist in demselben Sinne wie Al_4C_3 ein Schichtengitter. Die Schichtgrenzen sind für die Spaltbarkeit verantwortlich zu machen. Beiderseits der Grenzen stehen sich Metall- und Metalloidatome gegenüber. — Das Gitter steht jedoch auch den reinen Koordinationsgittern sehr nahe: Jedes *Al*-Atom ist tetraederförmig von 4 *X*-Atomen umgeben; C_{I}, C_{III} und *N* befinden sich in Tetraederlücken des *Al*-Gitters, C_{II} in einer Oktaederlücke. C_{I} und *N* haben zudem noch als fünfte *Al*-Nachbarn jenseits der Schichtgrenze die Atome Al_{V} bzw. Al_{I}. Sowohl das *Al*-Gitter als auch das *X*-Gitter sind in sich nach dem Prinzip einer dichtesten Kugelpackung aufgebaut.

Das Gitter besitzt kein Symmetriezentrum und gehört daher der Raumgruppe C_{6v}^4 an. Es ist jedoch nur das *N*-Atom, das das Symmetriezentrum zerstört, welches sich sonst im Koordinatenanfangspunkt befände. Es genügt den *N*-Parameter von 99° nach 90° zu verschieben, um das Symmetriezentrum wiederherzustellen. Der piezoelektrische Effekt, den Al_5C_3N nach unserer Struktur aufweisen müsste (eine Prüfung war uns leider nicht möglich), wird daher sehr klein sein.

Die *Al*-Ebenen des Idealgitters haben gleichmässigen Abstand (36°); durch die Verschiebung des *N*-Atoms nach 90° hätten auch die *X*-Ebenen unter sich gleichen Abstand (45°). Für das wirkliche Gitter ist eine Verschiebung der *N*-Atome in der angegebenen Richtung anzunehmen, eine Verschiebung bis zur Höhe der Al_{V}-Ebene ist jedoch unwahrscheinlich (obgleich nach den Atomradien möglich) und konnte auch durch Intensitätsberechnungen ausgeschlossen werden[1]).

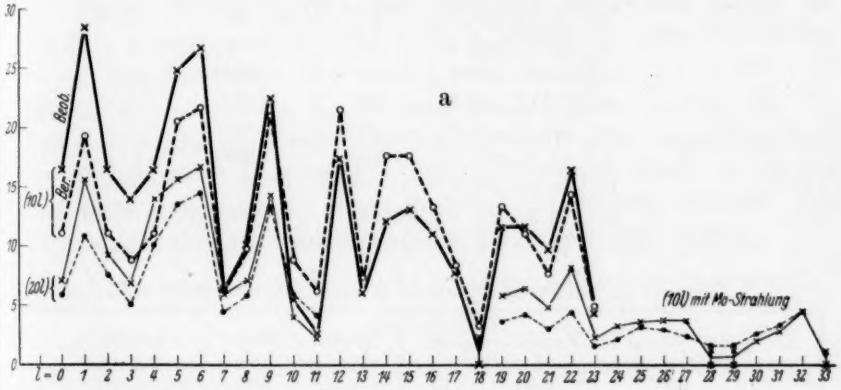
Die Bestimmung der genauen Parameter.

Um die 9 Atome festzulegen, sind 8 Parameter zu bestimmen. Da in der Reflexreihe (1 0 *l*) bei *l* ungerade der Strukturfaktor der in (a) befindlichen Atome gleich Null ist, können zunächst die 4 Parameter der 5 (b)-Atome und dann aus den anderen Reflexen die der 4 (a)-Atome festgelegt werden. Die Strukturvektoren wurden graphisch zusammen-

[1]) Ein Symmetriezentrum erhöht die Symmetrie auf D_{6h}^4. Dann verbleiben nur drei variable Parameter. Variation derselben innerhalb plausibler Grenzen ermöglicht es nicht, volle Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten zu erzielen.

gesetzt, um den Einfluss von Parameteränderungen besser übersehen zu können. Durch Probieren wurden so die in Tabelle 1 verzeichneten Parameter gefunden. Die Fig. 5 bringt den Vergleich zwischen den berechneten Strukturfaktoren und den Quadratwurzeln der beobachteten (geschätzten) Intensitäten[1]).

Die Schätzungen der Intensitäten wurden sehr sorgfältig an verschiedenartigen Aufnahmen (WEISSENBERG- und Schichtlinienaufnahmen mit *Cu*-Strahlung) jeweils mehrfach vorgenommen. Dargestellt ist der Mittelwert. Fig. 5a enthält die (10*l*)-Reihe. Ausser-



dem sind von der (20*l*)-Reihe die Werte bis $l = 11$ eingetragen. Es ist wichtig, dass die Unterschiede, die sich zwischen der (10*l*)- und der (20*l*)-Reihe ergaben (besonders bei $l = 4$), auch bei den berechneten Werten richtig in Erschei-

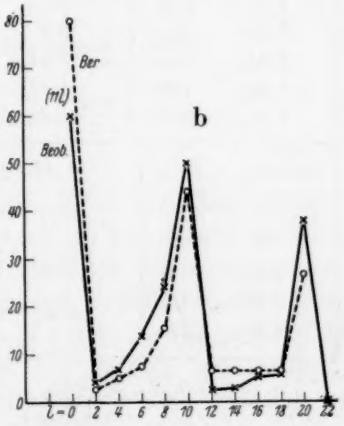


Fig. 5. Vergleich der Strukturfaktoren des endgültigen Al_5C_3N-Gitters (Kreuze) mit den Quadratwurzeln der beobachteten Intensitäten (Kreise). a) Reflexreihe (10*l*) und Anfang der Reihe (20*l*). Rechts Fortsetzung der (10*l*)-Reihe, mit *Mo*-Strahlung erhalten. b) Reflexreihe (11*l*).

[1]) Für das Streuvermögen der Atome wurden die *F*-Kurven von L. PAULING und J. SHERMAN (Z. Kristallogr. 81 (1932) 1) benutzt. — Da alle sonstigen Reflexionswinkelabhängigen Intensitätsfaktoren vernachlässigt wurden, fallen die berechneten Kurven etwas weniger steil ab als die beobachteten.

nung traten[1]). — In Fig. 5a sind noch einige Reflexe bis (1 0 32) verzeichnet, die mit *Mo*-Strahlung erhalten wurden. Da sie sehr schwach waren, ist die Genauigkeit gering. — Fig. 5b bringt die Reflexe der Reihen mit $h-k=3n$. Dargestellt sind Mittelwerte für die Reihen $(00l)$ und $(11l)$ (für $l=0$ der Wert von letzterer Reihe). Die Intensitäten dieser Reihen sind weniger spezifisch von der Parameterwahl abhängig. Deutlich zeigen sie aber die Intensitätsmaxima bei $l=0, 10, 20$.

Tabelle 1. Die Atomparameter.

Al_{I}	in (a) mit	U_{I}	$= 54°$	(ideal 54°)
Al_{II}	in (b) mit	U_{II}	$= 16°$	(18°)
Al_{III}	in (b) mit	U_{III}	$= 164°$	(162°)
Al_{IV}	in (a) mit	U_{IV}	$= 124°$	(126°)
Al_{V}	in (b) mit	U_{V}	$= 86^{1}/_{2}°$	(90°)
C_{I}	in (b) mit	V_{I}	$= 48°$	(45°)
C_{II}	in (a) mit	V_{II}	$= {}^{1}/_{2}°$	(0°)
C_{III}	in (b) mit	V_{III}	$= 133°$	(135°)
N	in (a) mit	W	$= 90°$	(99°)

Tabelle 2. Atomabstände des Al_5C_3N-Gitters in Å.

Nachbarn	Abst.	Nachb.	Abst.	Nachb.	Abst.	bei Al_4C_3[4])	
C_{I} 6 C_{I}	3·28	C_{III} 6 C_{III}	3·28	N 6 N	3·28	C_{II} 6 C_{II}	3·32
3 C_{II}	3·42	3 C_{II}	3·42	3 C_{III}	3·20	3 C_{I}	3·48
3 N[3])	3·14	3 N	3·20	3 C_{I}[3])	3·14	3 C_{II}[3])	3·14
3 Al_{I}	1·93	3 Al_{IV}	1·96	3 Al_{V}	1·90[5])	3 Al_{II}	1·94
1 Al_{II}	1·92	1 Al_{III}	1·86	1 Al_{IV}	2·04[5])	1 Al_{I}	1·90
1 Al_{V}[2])	2·31	(1 Al_{V}	2·79)	1 Al_{I}[2])	2·16	1 Al_{II}[2])	2·21

Nachb.	Abst.	bei Al_4C_3[4])		*Al*-Abstände	bei Al_4C_3[4])	
C_{II} 6 C_{II}[3])	3·28	C_{I} 6 C_{I}[3])	3·32	$Al_{I} - Al_{II}$ 2·96	$Al_{II} - Al_{I}$	2·90
3 C_{I}	3·42	6 C_{II}	3·48	$Al_{II} - Al_{III}$ 2·69	$Al_{I} - Al_{I}$	2·79
3 C_{III}	3·42			$Al_{III} - Al_{IV}$ 3·05		
3 Al_{II}	2·10	6 Al_{I}	2·17	$Al_{IV} - Al_{V}$ 2·92		
3 Al_{III}	2·14			$Al_{V} - Al_{I}$ 2·71	$Al_{II} - Al_{II}$	2·71

[1]) Dieser Unterschied beruht lediglich auf dem in beiden Reihen verschiedenen Verhältnis des Streuvermögens $F_{Al}:F_{X}$. [2]) Jenseits der Schichtgrenze. [3]) Gemeinsame Kanten zusammenstossender *X*-Tetraeder. Diese sind entsprechend dem PAULINGschen Prinzip kürzer als die nicht gemeinsamen Kanten desselben Tetraeders. Somit ist hier, ebenso wie beim Al_4C_3, dies für Koordinationsgitter gültige Prinzip erfüllt. [4]) Nach Tabelle 3, S. 48 bei M. v. STACKELBERG und E. SCHNORRENBERG (loc. cit.). [5]) $Al-N$-Abstand im AlN: 1·93 Å im Mittel.

In der Fig. 4 sind die wirklichen Abstände der Atomebenen voneinander durch Zahlenangaben auf der rechten Seite angegeben. Die Tabelle 2 enthält die Atomabstände. Da die Parameter auf etwa 1° genau (bei *Al* genauer als bei *C* und *N*) bestimmt sein dürften, sind die Abstände auf etwa 0·1 Å sicher. Die Übereinstimmung mit den beim Al_4C_3 gefundenen Abständen, die in der Tabelle 2 zum Vergleich mit aufgeführt sind, ist recht gut.

Vergleich der Elementarbereichdimensionen von Al_5C_3N, Al_4C_3 und AlN.

Da die Gitterkonstanten des *AlN* bisher nur einmal bestimmt worden sind (H. Ott, 1924)[1]), haben wir eine Neubestimmung vorgenommen. Das *AlN* wurde als hellgraues Pulver aus reinem *Al*[2]) sowohl im N_2- als auch im NH_3-Strom hergestellt. Bei den Pulveraufnahmen mit *Cu*-Strahlung wurde den Präparaten *NaCl* als Eichsubstanz beigemischt, zum Teil wurden auch die Linien von nicht umgesetztem *Al* im Präparat zur Eichung benutzt. Die Ergebnisse stimmen befriedigend mit denen von Ott überein:

$$a = 3{\cdot}104 \pm 0{\cdot}005 \text{ Å (Ott: } 3{\cdot}11_3\text{)}, \quad c = 4{\cdot}965 \pm 0{\cdot}008 \text{ Å (Ott: } 4{\cdot}98_1\text{)},$$
$$c/a = 1{\cdot}600.$$

Die Gitterkonstanten der drei Verbindungen sind also folgende (Fehlergrenze ±0·2%, bei Molvolumen und Dichte ±0·5%)[3]):

	a (in Å)	c (in Å)	Molvolumen		Dichte
Al_4C_3 . . .	3·325	24·94	48·2	60·8	2·99
AlN. . . .	3·104	4·965	12·56		3·264
Al_5C_3N . .	3·280	21·55	60·8		3·04

Die a-Achse des Carbonitrids hat einen Wert, der zwischen denen des Al_4C_3 und *AlN* liegt; berechnet man sie aus diesen nach der Mischungsregel unter Berücksichtigung, dass von den 9 Atomebenen des Al_5C_3N 7 Al_4C_3- und 2 *AlN*-Ebenen sind, so erhält man in Übereinstimmung mit dem wirklichen Wert 3·275 Å. — Die c-Achse des Al_4C_3 ist aus 3 Al_4C_3-Schichten, die des Al_5C_3N aus 2 Al_4C_3- und 2 *AlN*-Schichten aufgebaut und berechnet sich hiernach zu $2/3 \cdot 24{\cdot}94 + 4{\cdot}98 = 21{\cdot}60$ Å. — Das Molvolumen des Al_5C_3N ist, wie

[1]) Ott, H., Z. Kristallogr. **22** (1924) 201. [2]) 99·8% *Al*, 0·06% *Si*, 0·13% *Fe*.
[3]) Die angegebenen Fehlergrenzen sind absolute, die relativen beim Vergleich der drei Verbindungen sind geringer.

obige Zusammenstellung zeigt, gleich der Summe der Molvolumina von Al_4C_3 und AlN. — Diese Beziehungen stehen im besten Einklang mit der angegebenen Formel des Carbonitrids.

Der mittlere Abstand der Metalloidatomebenen im Al_5C_3N beträgt $c/8 = 2{\cdot}69$ Å. Sein Verhältnis zur a-Achse ist $0{\cdot}821$, was nahezu genau dem Wert einer idealen dichtesten Kugelpackung entspricht ($0{\cdot}816$).

Es sei noch folgende Beobachtung bezüglich der AlN-Gitterkonstanten erwähnt: Das in der vorangehenden Arbeit besprochene Carbidpräparat mit 14% N zeigt auf der Pulveraufnahme Al_5C_3N- und AlN-Linien. Die AlN-Linien sind jedoch alle entsprechend einer Vergrösserung der Gitterkonstanten verschoben. Es ergibt sich aus allen Linien vollkommen eindeutig

$$a = 3{\cdot}140 \text{ Å}, \quad c = 4{\cdot}999 \text{ Å}, \quad c/a = 1{\cdot}592.$$

Aufnahmen von mechanischen Gemengen von Al_5C_3N und AlN zeigten die Linien an der normalen Stelle. Das in Gegenwart von Carbid gebildete AlN hat also seine Gitterkonstanten um $1{\cdot}2$% bzw. $0{\cdot}7$% und sein Molvolumen um $3{\cdot}0$% vergrössert. Da eine sonstige Verunreinigung des Nitrids unwahrscheinlich ist, vermuten wir, dass die Gitteraufweitung durch Aufnahme von Al_4C_3 (aus der Gitteraufweitung berechnet etwa 9 Gewichtsproz.) in fester Lösung bedingt ist. Dann würde das System Al_4C_3—AlN auf der Carbidseite die Bildung einer Verbindung Al_5C_3N, auf der Nitridseite die Bildung von Mischkristallen aufweisen. Diese Frage bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung.

Es sei noch eine Bemerkung über den Radius des N^{3-}-Ions angefügt: Mit den angegebenen AlN-Gitterkonstanten (und mit dem Parameter $u = {}^3/_8$) ergibt sich der mittlere Al—N-Abstand zu $1{\cdot}93$ Å. Dieser Wert ist grösser als er sich aus den „einwertigen Radien" der Atome nach Zachariasen[1]) berechnet ($1{\cdot}84$ Å), während sonst auch bei Verbindungen mit 3- und 4-wertigen Anionen (P, C) sehr gut Übereinstimmung zu erzielen ist[2]). Unseres Erachtens ist der von Zachariasen angegebene N-Radius ($2{\cdot}02$) zu klein. Aus einer Reihe mittlerweile bestimmter Nitridgitter ergeben sich aus den

---

[1]) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. **80** (1931) 137. [2]) v. Stackelberg, M., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 53.

$Me-N$-Abständen für den „einwertigen Radius" des N-Ions nach der Methode von ZACHARIASEN folgende Werte:

Verbindung:	AlN	Be_3N_2	Mg_3N_2	Ca_3N_2	Li_3N	CeN	ScN
Mittl. $Me-N$-Abst. in Å:	1·93	1·75[1])	2·13[1])	2·45[1])	1·94; 2·11[2])	2·51[3])	2·22
N-Radius:	2·16	2·13	2·15	2·15	2·19; 2·28	1·98[4])	2·01[4])

Beim Be_3N_2 lässt sich zudem aus dem kleinsten $N-N$-Abstand (2·80 Å) der N-Radius zu 2·14 bestimmen. Wir schlagen daher 2·15 als verbesserten Wert vor[5]).

[1]) v. STACKELBERG, M. und PAULUS, R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 320. [2]) ZINTL, E. und BRAUER, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 102. Die Koordinationsverhältnisse im Li_3N sind abnorm. [3]) $NaCl$-Gitter, s. SPIESS, K. F., Diss. Bonn. [4]) TiC, ZrC geben analog einen zu kleinen C-Atomradius. [5]) Der P-Atomradius ergibt sich aus den Atomabständen in den Phosphiden Mg_3P_2 und Be_3P_2 (hier auch aus $P-P$-Abstand) zu 2·56 bis 2·59 (siehe Anm. 1), also in guter Übereinstimmung mit dem von ZACHARIASEN angegebenen Wert (2·56).

Zur Thermochemie der Stickstoffwasserstoffsäure.

Von

Paul Günther, R. Meyer und **F. Müller-Skjold.**

(Eingegangen am 5. 11. 35.)

Stickstoffwasserstoffsäure wird vorteilhaft durch Erwärmen von Natriumazid mit Stearinsäure im Vakuum entwickelt und in einer nicht tiefer als auf $-75°$ gekühlten Falle kondensiert. Über die Reinigung und die zweckmässige Handhabung der Substanz wurden einige Feststellungen gemacht.

Bei der Explosion des Gases unter vermindertem Druck entstehen nur äusserst geringe Mengen von Ammoniak. Durch calorimetrische Messungen der Explosionswärme konnte daher die Bildungswärme des Gases bei konstantem Volumen zu $-70{\cdot}9 \pm 0{\cdot}5$ kcal/Mol bestimmt werden.

Die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit wurde von einer Temperatur nahe am Tripelpunkt bis nahe an den Siedepunkt mit einem Quarzspiralmanometer gemessen. Die Verdampfungswärme beträgt bei $12{\cdot}4°$ $-7{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$ kcal/Mol. Der Siedepunkt ist auf $35{\cdot}7°$ zu extrapolieren.

Die Lösungswärme der gasförmigen Säure im Wasser wurde calorimetrisch zu $9{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1$ kcal/Mol bestimmt (Endkonzentration 0·16 norm.). Die thermochemischen Bestimmungen stellen eine direkte Bestätigung der indirekten Ermittlungen von W. A. Roth und F. Müller über die Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure dar.

Die Dichte der flüssigen Säure beträgt zwischen 0° und 21°

$$d_t = \frac{1{\cdot}126}{1 + 0{\cdot}0013\,t}.$$

Die thermochemischen Daten der Stickstoffwasserstoffsäure sind nur sehr lückenhaft bekannt. Besondere Bedeutung kommt der Kenntnis der Bildungswärme zu, weil auf diese zweckmässig die Bildungswärmen der zum Teil technisch wichtigen Azide[1]) bezogen werden. Siedepunkt und Schmelzpunkt der freien Säure wurden schon von

[1]) Die Azide zerfallen häufig nicht einfach in Metall und Stickstoff. Nachgewiesen ist die Nitridbildung bei den Aziden von *Na*, *K* und *Rb* von H. Wattenberg (Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1667), bei *Cd* von L. Birkenbach (Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 94), bei *Ba* von P. Günther, K. Andreew und A. Ringbom (Z. Elektrochem. **36** (1930) 211) und bei *Sr* von K. Andreew (Physik. Z. d. Sowjetunion **6** (1934) 121). Die Bildungswärme des $Ba(N_3)_2$ beträgt nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit $-2{\cdot}1$ kcal, wodurch die Berechtigung der von Günther, Andreew und Ringbom gezogenen Schlüsse noch stärker als unter der damals gemachten Annahme erwiesen wird.

Curtius und Radenhausen[1]) und von Dennis und Isham[2]) angegeben und die Gasdichte wurde von Beckmann und Dickinson[3]) als normal erwiesen. Die Gestalt der Dampfdruckkurve aber und die Dichte der Flüssigkeit blieb noch zu ermitteln.

I. Die Bildungswärme der gasförmigen Stickstoffwasserstoffsäure (R. Meyer).

Für die Bildungswärme liegen zwei indirekte Bestimmungen vor, die einander stark widersprechen. Berthelot[4]) schloss aus der Verbrennungswärme und Lösungswärme von Ammoniumazid einerseits und der Neutralisationswärme, Lösungs- und Bildungswärme von Ammoniak andererseits auf einen Wert für die Bildungswärme von N_3H aq in verdünnter Lösung, der sich nach der Neuberechnung von W. A. Roth und F. Müller[5]) zu −53·4 kcal ergibt. Von der Meinung ausgehend, dass dieser Wert noch absolut zu klein sei, haben Roth und Müller die Verbrennungswärme von Phenylazid und Azidoessigsäureäthylester bestimmt und als Bildungswärme der reinen flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure daraus die Werte −64·3 kcal bzw. −70·6 kcal abgeleitet. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Bildungswärme der flüssigen Säure mindestens −67 kcal betragen müsse. Der Weg der indirekten Bestimmung wurde von ihnen gewählt, „da eine direkte Messung ausgeschlossen ist".

Es ist sicher praktisch nicht möglich, die Explosionswärme der flüssigen Säure direkt genau zu messen. Wohl aber schien die Explosionswärme des verdünnten Gases messbar zu sein, wenn man eine genügend empfindliche calorimetrische Anordnung anwandte. Voraussetzung für die Zweckmässigkeit eines solchen Versuches war aber die Feststellung, dass die Explosion unter den Bedingungen des Calorimeters wirklich zu einem glatten Zerfall in die Elemente führte, da die genaue Verfolgung einer Nebenreaktion bei der Kleinheit der anzuwendenden Substanzmenge aussichtslos gewesen wäre. Der langsame thermische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure führt fast quantitativ zur Ammoniakbildung, wie H. C. Ramsperger[6]) und

[1]) Curtius, Th. und Radenhausen, R., J. prakt. Chem. (2) **43** (1891) 207. [2]) Dennis, L. M. und Isham, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 458. [3]) Beckmann, A. O. und Dickinson, R., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1870. [4]) Berthelot, M., Ann. Chim. Physique (6) **27** (1892) 298; **28** (1893) 138. Thermochim. II (1897) 72. [5]) Roth, W. A. und Müller, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1188. [6]) Ramsperger, H. C., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2134.

R. Meyer[1]) und H.-J. Schumacher gezeigt haben. Die hohe Temperatur der Explosion und die rasche Abkühlung mussten aber der NH_3-Bildung entgegenwirken.

Vorversuche ergaben, dass die Explosion bei 60 mm Gasdruck in grösseren Glasgefässen und bei 100 mm in kleineren nicht zur Zertrümmerung der Gefässe führte. Zur Prüfung auf Ammoniak wurde das Gasgemisch, das bei der Explosion in einer 500-cm^3-Pipette entstanden war, mit wenig Wasser ausgeschüttelt und mit Nessler-Reagenz geprüft. Es ergab sich eine kaum sichtbare Verfärbung. Eine colorimetrische Vergleichung mit 10^{-4} norm. NH_3-Lösung ergab, dass die in der Explosion gebildete Ammoniakmenge weniger als 1 $^0/_{00}$ der stöchiometrisch möglichen betrug. Die NH_3-Bildung in der Explosion konnte also auch dann vernachlässigt werden, wenn sie in dem kleinen Explosionsgefäss des Calorimeters etwas stärker gewesen wäre. Die Explosionswärme konnte demnach als die negative Bildungswärme der gasförmigen Säure betrachtet und der Umsatz bei der Explosion durch Druckmessung verfolgt werden.

a) Herstellung und Handhabung der Stickstoffwasserstoffsäure (R. Meyer).

Nach den in der Literatur[2]) beschriebenen Verfahren wird Natriumazid durch Schwefelsäure zersetzt, und zwar arbeitet man im allgemeinen so, dass die aus Natriumazid durch Zutropfen von mässig konzentrierter Schwefelsäure auf das feste Salz entwickelte Stickstoffwasserstoffsäure durch einen Luftstrom mitgenommen und dann in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren wird. Da der für die calorimetrische Messung darzustellende Vorrat möglichst rein sein musste (insbesondere frei von Luftsauerstoff), musste für unsere Zwecke das Gas ins Vakuum entwickelt werden.

Als viel bequemer und gefahrloser als die Entwickelung mit Schwefelsäure erwies sich die Zersetzung des Natriumazids durch Stearinsäure in der Wärme in einer völlig evakuierten Apparatur. In einem Destillierkolben wurde ein Gemenge von etwa 25 g gereinigtem Natriumazid und 100 g gereinigter Stearinsäure im Wasserbad auf 80° bis 90° erwärmt; dabei trat eine ruhige, durch die Temperatur leicht zu regulierende Gasentwickelung ein, wofern durch Kondensation der Stickstoffwasserstoffsäure in einer auf etwa −40°

[1]) Meyer, R. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 33 bis 40. [2]) Vgl. Dennis, L. M. und Isham, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 548. Ebenso Beckmann, A. O. und Dickinson, R., Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1870.

gekühlten Falle dafür gesorgt wurde, dass der Gasdruck über dem Azid—Stearinsäure-Gemisch immer niedrig blieb. Zum Abbrechen der Entwickelung brauchte man das Reaktionsgemisch nur erstarren zu lassen, wobei auch die bei der Entwickelung mit Schwefelsäure störende Nachentwickelung fortfiel. Zur Reinigung wurde die flüssige Stickstoffwasserstoffsäure stark abgepumpt (vgl. S. 158), wobei es nicht erforderlich war, eine Abtrennung des erstarrten Natriumazid—Stearinsäure-Gemisches vorzunehmen, und dann von etwa $-40°$ auf $-75°$ langsam destilliert.

Das Natriumazid wurde durch Lösen des käuflichen Salzes in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Zur Ausscheidung durch Abkühlen der Lösung ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit zu klein. Aus der Mutterlauge konnten durch Ätherzusatz noch weitere Mengen Azid gefällt werden. Nach dem Nachwaschen mit Alkohol wurde im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die Stearinsäure war das reinste Handelsprodukt.

Die Handhabung der freien Stickstoffwasserstoffsäure muss unter folgenden Gesichtspunkten erfolgen. Gegen heftige Erschütterungen ist die Substanz in jedem Aggregatzustand empfindlich. Wenn starke Erschütterungen vermieden werden, lässt sich das Gas ziemlich gefahrlos handhaben und auch die Flüssigkeit mit einiger Sicherheit, doch sind vorsorgliche Schutzmassnahmen stets erforderlich. Wochenlange Alterung in Glasgefässen scheint alle Präparate gefährlicher zu machen, was vielleicht mit der Bildung von Eisenazid durch Herauslösung von Eisen aus der Glaswand zusammenhängt[1]). So detonierten einmal etwa 6 cm^3 Flüssigkeit, die eine viele Wochen alte Fraktion enthielten, im Temperaturbad von $-20°$ ohne erkennbaren Grund. Das Giessen der Flüssigkeit wurde daher stets vermieden, die Bewegung erfolgte nur durch Destillation. Gefährlich ist vor allem die feste Substanz, insbesondere im Augenblick des Schmelzens oder Erstarrens. Die Volumenänderung hierbei ist offenbar sehr gross, denn beim Gefrieren von etwa 5 cm^3 Flüssigkeit wurde einmal eine starke trichterförmige Einsenkung des ursprünglichen Flüssigkeitsspiegels beobachtet. Das Erstarren grösserer Flüssigkeitsmengen wird daher am besten ganz vermieden (Smp. $-80°$), weshalb auch die zum Kondensieren der frisch entwickelten Säure bestimmte Falle stets nur mit kaltem Alkohol gekühlt wurde. Es ist zu beachten, dass das Erstarren auch leicht beim Abpumpen infolge des Entzuges der Verdampfungswärme eintreten kann. In einem solchen Falle konnte einmal das

[1]) Vgl. Meyer, R. und Schumacher, H.-J., loc. cit.

Anschiessen langer, spitzer Kristalle kurz vor einer Explosion beobachtet werden.

Beim Sieden unter vermindertem Druck zeigt die Flüssigkeit starke Neigung zum Siedeverzug, bei dessen Auslösung dann manchmal Explosionen eintreten. Bei ruhigem Sieden ist die Explosionsgefahr anscheinend gering. Beim Abpumpen der auf etwa $-65°$ gekühlten Flüssigkeit zur Entfernung gelöster Gase (wenige Kubikzentimeter Flüssigkeit, zwei- bis dreimal etwa 10 Minuten lang) musste die Quecksilberdiffusionspumpe wegen der extremen Gefährlichkeit des Quecksilberazids durch eine Falle geschützt werden, die zur völligen Beseitigung des Dampfdruckes der Säure noch mit flüssiger Luft gekühlt werden musste. Die hierin gefrierenden geringen Mengen (Dampfdruck des N_3H bei $-65°$ etwa 8 mm) tauten immer ohne Explosion auf, wenn man ohne das DEWAR-Gefäss zu entfernen abwartete, bis die flüssige Luft verdampft und die Temperatur darin über den Schmelzpunkt gestiegen war. In Fällen, in denen man Feuchtigkeit nicht scheut, ist das Einbringen von Wasser in die unter den Schmelzpunkt zu kühlenden Fallen anscheinend ein sehr wirksamer Schutz gegen Explosionen beim Auftauen.

Die Explosionen der Säure verlaufen unter sehr starkem Knall und intensiver violetter Leuchterscheinung, doch selbst bei Mengen bis zu 6 cm^3 Flüssigkeit ohne brisante Fernwirkung. Die Explosion des Gases pflanzt sich selbst durch Kapillaren von 0·4 mm bei 60 mm Druck durch Krümmungen hindurch fort.

Die Säure ist chemisch agressiv[1]) und in sehr verschiedenen Flüssigkeiten (z. B. auch in Vakuumöl) beträchtlich löslich, so dass die Aufbewahrung in Gasometern unter vermindertem Druck unzweckmässig ist. Grössere Vorräte werden am besten flüssig in Glasgefässen aufbewahrt, die frei hängen und im Abstand von einigen Zentimetern von einem Drahtnetz umgeben sind. Hahnfett wird chemisch angegriffen und wurde deshalb bei der calorimetrischen Messung und bei der Messung der Dampfdruckkurve ganz vermieden. Zum Abschluss dienten BODENSTEINsche Glasventile. Bei der Destillation für den Calorimeterversuch wurde die Abtrennung des Rücklaufes sogar durch Abschmelzen vorgenommen. Hierzu waren alle Fallen in der Leitung langsam auf die Temperatur der festen Kohlensäure gebracht worden;

[1]) Vgl. hierzu die ganz neue Zusammenstellung in Gmelins Handbuch, 8. Aufl. 4 N 285 (1935).

der restliche Dampfdruck wurde dann noch herausgenommen, indem beiderseits der Abschmelzstelle angeordnete dünne U-Rohre mit flüssiger Luft gekühlt wurden.

Druckmessungen wurden wegen der Reaktionsfähigkeit und Löslichkeit der Säure stets mit einem BODENSTEINschen Quarzmanometer ausgeführt.

b) Calorimetrische Messungen (R. MEYER).

Es wurde das von GÜNTHER, WASSMUTH und SCHRYVER[1]) beschriebene Calorimeter nach geringen Veränderungen benutzt.

Das eigentliche Explosionsgefäss war ein zylindrisches Glasgefäss von 60·3 cm^3 Inhalt, das durch eine Kapillare mit dem Quarzmanometer verbunden war. Nach dem Einleiten der Stickstoffwasserstoffsäure aus einer mit einem Glasventil verschlossenen Vorratskugel bis zu etwa 60 mm Druck wurde noch eine geringe Menge Stickstoff nachgedrückt, um die Kapillarleitung mit inertem Gas zu füllen (vgl. S. 158). Bei der vollständigen Explosion des mit einem nicht ganz schwachen Zündfunken zu zündenden Gases musste sich eine Verdoppelung des Druckes ergeben

$$2\,N_3H = 3\,N_2 + H_2,$$

da die Gasdichte der Säure nach BECKMANN und DICKINSON[2]) normal ist. In der Tat wurde in allen Fällen nach Einrechnung der Verluste durch das Volumen der Kapillarleitung und der Messspirale des Manometers der doppelte Einlassdruck wiedergefunden. Da die Explosionen also immer vollständig waren, wurde der Einlassdruck[3]) der Berechnung zugrunde gelegt. Der zu messende calorimetrische Effekt betrug unter diesen Umständen etwa 10 Calorien.

Unterschiedlich von GÜNTHER, WASMUTH und SCHRYVER wurde das Calorimeter elektrisch durch Umschalten eines Heizstromes in der üblichen Weise geeicht. Auch in das zweite kleinere DEWAR-Gefäss, in dem sich die andere Lötstellenserie des Thermoelementes befand, war eine Heizung eingebaut worden, um das Galvanometer leicht auf den Nullpunkt bringen zu können. Abweichend von den früheren Versuchen mit dieser Apparatur, bei denen die Eichung durch die Explosion eines Standardgasgemisches erfolgte, musste jetzt die Wärmeentwicklung des Zündfunkens berücksichtigt werden. Sie wurde bestimmt, während Stickstoff bis zum gleichen Druck wie sonst die Säure eingelassen war.

[1]) GÜNTHER, P., WASSMUTH, E. und SCHRYVER, L. A., Z. physik. Chem. (A) 158 (1932) 297. [2]) BECKMANN, A. O. und DICKINSON, R., loc. cit. [3]) Die Dichte des Bromnaphthalins in dem zur Kompensation des Quarzmanometers dienenden Manometer war mit dem Pyknometer überprüft und auf die jeweilige Zimmertemperatur korrigiert worden (1·486 bei 20·0°).

Weil die Versuche von GÜNTHER, WASSMUTH und SCHRYVER den Einfluss der Zimmertemperatur auf den Gang übersichtlich hatten erkennen lassen, wurde nunmehr eine Konstanthaltung der Zimmertemperatur auf 0·1° während mindestens 6 Stunden vor dem Versuch mit Hilfe einer durch einen Thermoregulator gesteuerten elektrischen Heizung durchgeführt. Die Rührung lief etwa 2 Stunden vor Beginn der Messung.

Wenn die Linearität des stets geringen Temperaturganges erreicht war, wurde das Galvanometer etwa 5 Minuten lang alle $^1/_2$ Minute abgelesen und dann das eingeblasene Gasgemisch gezündet oder die elektrische Heizung betätigt. Danach wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde lang beobachtet, wovon 10 Minuten auf den Temperaturanstieg bis zur Wiedereinstellung des linearen Ganges entfielen. Die Auswertung erfolgte nach dem bekannten graphischen Verfahren. Ausser der Gangkurve wurden hierbei in dasselbe Diagramm die linearen Abschnitte des Ganges in 20fach überhöhtem Masstab eingetragen. Extrapolationsfehler durch Streuung der Messpunkte um die Grade konnten nicht mehr als 1 mm Skalenteil bei Ausschlägen von 32 bis 36 cm betragen.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen mitgeteilt. In der ersten Spalte von Tabelle 1 sind die Einlassdrucke von N_3H in Millimetern Bromnaphthalin eingetragen, in der zweiten die daraus berechneten Millimolzahlen. Die angegebenen Drucke sind Mittelwerte der Ablesungen bei dreimaliger Einstellung des Quarzspiralmanometers. In der dritten Spalte folgen die nach dem graphischen Verfahren aus der Gangkurve ermittelten Galvanometerausschläge. Auf diese wird in der vierten Spalte der Einfluss des Zündfunkens einkorrigiert, der im Mittel zu 4 mm Galvanometerausschlag ermittelt war. Natürlich wechselt dieser Einfluss mit jedem Versuch, jedoch kann man annehmen, dass er zwischen 3 und 5 mm liegt; diese Unsicherheit stellt den Hauptfehler des Resultates dar. In der letzten Spalte steht dann schliesslich das Verhältnis von erzielten Ausschlägen zur angewandten Menge in Millimol.

Tabelle 1.

mm Bromnaphthalin	mMol	Ausschlag des Galvanometers cm	Ausschlag korr.	cm/mMol
483·1	0·1732	31·17	30·77	177·6
506·0	0·1814	32·33	31·93	176·0
508·0	0·1822	32·18	31·78	174·4
508·8	0·1825	32·28	31·88	174·7
509·5	0·1827	32·40	32·00	175·2
501·4	0·1798	32·14	31·74	176·6
			Mittel	175·8

Eine Übersicht über die elektrischen Eichungen, die zeitlich zwischen den Messungen lagen, gibt Tabelle 2. Die angewandten JOULE-wärmen waren so bemessen, dass sie ungefähr die gleichen Ausschläge erzielten wie die Explosionen. Sämtliche Ausschläge wurden auf den gleichen Bereich der Ableseskala gelegt. Die in der fünften Spalte angebrachte Korrektur berücksichtigt die Energieverluste durch den Eigenwiderstand der Zuleitung und durch die Stromverzweigung über das Voltmeter. Sie betrug gerade 1% Abzug vom Resultat der Berechnung. Die sechste Spalte gibt die erhaltenen Galvanometerausschläge. Die Zahlen der letzten Spalte, welche die 1 cm Ausschlag entsprechende Wärmemenge darstellen, zeigen eine so günstige Übereinstimmung, dass man das Mittel auf 0·1% genau ansehen kann. Sie beweist, dass die Messanordnung als solche gut reproduzierbar arbeitete und dass die grössere Streubreite bei den Explosionsmessungen auf den wechselnden Einfluss des Zündfunkens zurückzuführen ist. Denn die Bestimmung der angewandten Substanzmenge ist auch hier als auf 0·1% genau anzusehen, und an der Vollständigkeit der Explosion ist nicht zu zweifeln.

Tabelle 2.

Volt	Amp.	Sek.	cal_{ber}	cal_{korr}	Ausschlag	cal/cm
3·92	0·1260	119·5	14·14	14·00	34·73	0·4032
3·94	0·1261	108·2	12·85	12·72	31·43	0·4047
3·93	0·1260	107·9	12·77	12·64	31·37	0·4030
3·93	0·1260	108·6	12·85	12·72	31·61	0·4025
3·92	0·1258	105·0	12·38	12·25	30·40	0·4030
					Mittel	0·4033

Aus den Resultaten der beiden Tabellen ergibt sich die gesuchte Wärmetönung in kcal pro Mol zu:

$$70{\cdot}9 \pm 0{\cdot}5 \text{ kcal/Mol.}$$

Die angegebene Fehlergrenze setzt sich aus den Fehlern der Mengenbestimmung, der Eichung und der graphisch extrapolierten Galvanometerausschläge zusammen. Hierbei enthalten die Galvanometerausschläge infolge des Einflusses des Zündfunkens die bedeutendste Unsicherheit.

Die festgestellte Zahl ist die negative Bildungswärme von gasförmiger Stickstoffwasserstoffsäure aus den Elementen bei konstantem Volumen und bei Zimmertemperatur. Um an andere thermo-

chemische Messungen Anschluss zu gewinnen, muss man die Verdampfungswärme und die Lösungswärme der gasförmigen Säure in Wasser kennen.

II. Dampfdruckkurve (F. Müller-Skjold).

Da die Dampfdruckkurve der Stickstoffwasserstoffsäure unbekannt ist, wurde zunächst diese bestimmt und die Verdampfungswärme daraus berechnet. Das Präparat wurde durch Abpumpen und Destillieren in der früher angegebenen Weise möglichst sorgfältig gereinigt.

Das zylindrische, 1 bis 3 cm^3 Flüssigkeit mit etwa 4 cm^2 freier Oberfläche enthaltene Verdampfungsgefäss war mit dem Quarzmanometer durch Kapillaren verbunden. Aus Rücksicht auf die grösseren Substanzmengen, die hier zur Verwendung kamen, wurde die Abtrennung von der dem Verdampfungsgefäss vorangehenden Destillationsfalle nicht durch Abschmelzen vorgenommen, sondern durch ein Bodensteinsches Glasventil. Obgleich das Ventil auf völlige Dichtigkeit geprüft war, wurde doch die den Rückstand enthaltende Falle bei allen Messungen auf die gleiche Temperatur gebracht wie das Verdampfungsgefäss. Der Entwickelungskolben war von dieser Rücklauffalle auch durch ein Glasventil getrennt, so dass die Verunreinigung des Verdampfungsraumes mit Luft durch die Hintereinanderschaltung von zwei Glasventilen völlig ausgeschlossen war.

Die Temperatur der in einem Dewar-Gefäss befindlichen Temperaturbäder wurde oberhalb von 0° mit einem in 0·1° geteilten Quecksilberthermometer (Eichung der PTR) und darunter mit einem Platinwiderstandsthermometer[1]) gemessen. Da der Schmelzpunkt der Säure ungefähr bekannt ist, wurde aus Gefahrsgründen das Arbeiten mit der festen Substanz unterlassen und die Dampfdruckkurve nur von kurz darüber bis nahe an den Siedepunkt bestimmt, nämlich so hoch wie die Heizung des Zimmers gelang. Es war ein Nachteil, dass in dem Messbereich ausser dem Eispunkt wirkliche Fixpunkte fehlen. Die Bäder bestanden oberhalb des Eispunktes einfach aus Wasser, dessen Temperatur wenig unter der des Zimmers war, die mit Hilfe der Thermoregulierung viele Stunden lang auf 0·1° konstant gehalten wurde. Bei −18° wurde eine Mischung von 4 Teilen zerstossenem Eis mit 1 Teil Kochsalz im Dewar-Gefäss verwandt.

[1]) Wir danken Herrn Dr. D. Sundhoff für die Eichung und Überlassung dieses Thermometers.

Bei den tieferen Temperaturen diente eine grössere Menge abgekühlten Alkohols im DEWAR-Gefäss als Temperaturbad. Als erheblicher Nachteil fiel ins Gewicht, dass die Bäder nur schwach gerührt werden durften, um die regelmässig auf die Flüssigkeit übertragenen Erschütterungen geringfügig zu halten. Dafür wurden die Messpunkte mehrfach reproduziert und in der Mehrzahl von oben und von unten her eingestellt. Um eine Täuschung durch leichtflüchtige Verunreinigungen zu erkennen, wurde das Präparat zwischen zwei Versuchsreihen erneut kräftig abgepumpt. Der endgültige Dampfdruck stellte sich nach dem Untersetzen des Bades nur sehr langsam, bei den tieferen Temperaturen erst nach 1 bis 2 Stunden ein. Wegen der mangelhaften Rührung ist die Präzision der Temperatureinstellung meist erheblich geringer als die Messgenauigkeit der Thermometer.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 verzeichnet; ihre graphische Darstellung als $\log p$ und $1/T$ ergibt ziemlich gut eine gerade Linie[1]). Die Messungen sind rechnerisch befriedigend mit der Formel von RANKINE-DUPRÉ zu interpolieren, jedoch nur mit ein wenig verschiedenen Konstanten für das untere und das obere Gebiet. Da die Messung am Eispunkt als die sicherste zu gelten hat, wurden die übrigen von hier aus mit der genannten Formel rechnerisch ausgeglichen, und zwar bis nahe an den Tripelpunkt mit den Konstanten

$$\log p = 6{\cdot}8426 - \frac{1302{\cdot}1}{T} + 0{\cdot}0567 \log T$$

und bis nahe an den Siedepunkt mit den Konstanten

$$\log p = 7{\cdot}8533 - \frac{1578{\cdot}3}{T} + 0{\cdot}0567 \log T.$$

Die Extrapolation der letzteren Formel auf Atmosphärendruck ergibt als Siedepunkt 35·7°. Wenn dieser Zahl auch keine besondere Genauigkeit zukommen kann, so ist es doch wahrscheinlich, dass die Angabe von DENNIS und ISHAM über die Lage des Siedepunktes bei 37° „innerhalb eines halben Grades genau" zu hoch ist. Denn diese Autoren beobachteten kein wirkliches Sieden, sondern bei dieser Temperatur eine Explosion, die sie auf den Beginn des Siedens zurückführten. Es ist aber nach dem früher Gesagten (vgl. S. 158)

[1]) Sie ist ein wenig in dem anormalen Sinne gekrümmt, dass die Verdampfungswärme bei den tiefen Temperaturen etwas niedriger herauskommt als bei den höheren Temperaturen, was sich auch in dem formelmässigen Ausdruck der Dampfdruckfunktion zeigt. Ob dies auf Messfehlern beruht, muss offen bleiben.

Tabelle 3. Dampfdrucke der Stickstoffwasserstoffsäure.

$t°$	T	p mm	p mm beob.	p mm ber.
(−80)	(193)	—	—	(etwa 1 mm)
−78·0	195·2	2·3	2·3	2·0
−75·5 −75·9 −76·3	197·3	3·1 3·1 3·3	3·1	3·5
−39·8 −39·7 −40·0	233·4	28·2 27·7 27·1	28	25
−22·8 −22·9 −23·0	250·3	55·5 54·7 54·7	55	59
−18·1 −17·9	255·2	63·1 64·5	64[1])	73
0·0 0·0	273·2	163·7 163·6	163·7	163·7
+14·9 +14·9	288·1	321·2 321·4	321	327
+24·7 +24·7	297·9	508·7 509·1	509	499
(+35·7)	(308·9)	—	—	(760)

wahrscheinlich, dass hier Überhitzung und Siedeverzug vorlag. Der Tripelpunktsdruck ist auf etwa 1 mm zu extrapolieren.

Die Verdampfungswärme bei Zimmertemperatur (12·4°) berechnet sich aus den Beobachtungen bei 0° und bei 24·7° zu 7·29 kcal. Die Troutonsche Konstante hat demnach den Wert 22, woraus zu schliessen ist, dass die Flüssigkeit nicht assoziiert ist. Für den gasförmigen Zustand hatten schon Beckmann und Dickinson[2]) die einfache Molekulargrösse erwiesen. Aus der Explosionswärme der gasförmigen Säure und der Verdampfungswärme errechnet sich dann die Bildungswärme der flüssigen Säure zu $-63{\cdot}6 \pm 0{\cdot}7$ kcal, wenn die Elemente bei konstantem Volumen zur Vereinigung gebracht und dann bei Zimmertemperatur unter konstantem Druck verflüssigt werden. Dieses Ergebnis ist eine direkte Bestätigung der Annahme von Roth und Müller[3]), wonach die Bildungswärme der Stickstoffwasserstoff-

[1]) Bei diesem Versuch trat eine Explosion ein, ehe die zu einer endgültigen Einstellung erforderliche Zeit verstrichen war. Die Zerstörung der Apparatur machte die Aufnahme weiterer Messpunkte unmöglich. [2]) Beckmann, A. O. und Dickinson, R., loc. cit. [3]) Roth, W. A. und Müller, F., loc. cit.

säure absolut bedeutend grösser sein sollte als bisher angenommen wurde (vgl. S. 155). Die Angabe von ROTH und MÜLLER bezieht sich auf die Zersetzungswärme der flüssigen Säure unter konstantem Druck. Nun ist die bei der Vereinigung der Gase aufzubringende Energie bei konstantem Druck um RT kleiner als bei konstantem Volumen, und da die Verdampfungswärme für konstanten Druck berechnet worden ist, ergibt sich die Zersetzungswärme der flüssigen Säure zu $63{\cdot}0 \pm 0{\cdot}7$ kcal. Diese Zahl kann mit den Angaben von ROTH und MÜLLER direkt verglichen werden und stimmt praktisch überein mit dem von diesen Autoren aus der Verbrennung von Phenylazid abgeleiteten Mindestwert 64·3 kcal.

III. Lösungswärme (F. MÜLLER-SKJOLD).

Die Differenz zwischen dem aus den Messungen von BERTHELOT zu errechnenden Wert für die Bildungswärme der Säure in verdünnter wässeriger Lösung (— 53·4 kcal) und dem neu ermittelten Wert für die wasserfreie Säure ist viel zu gross, als dass sie als Lösungswärme erklärt werden könnte. Bei der Bedeutung, die den Wärmetönungen der Neutralisationsreaktionen der wässerigen Säure im Hinblick auf die Ermittelung der Bildungswärme der Azide zukommt, erschien es wünschenswert, noch die Lösungswärme der gasförmigen Säure in Wasser direkt calorimetrisch zu bestimmen.

Hierzu musste mit grösseren Substanzmengen gearbeitet werden als bei der Bestimmung der viel grösseren Explosionswärme, und weil hiermit eine erhöhte Gefährdung der Apparatur im Falle einer Explosion verbunden war, andererseits aber die Lösungswärme als Korrekturgrösse nicht mit der höchsten prozentischen Genauigkeit bestimmt zu werden brauchte, wurde an Stelle des Präzisionscalorimeters eine einfache, mit einem BECKMANN-Thermometer arbeitende Apparatur benutzt.

Das etwa 31 cm³ Lösungswasser enthaltende zylindrische Glasgefäss (etwa 10 cm lang, 2·5 cm weit) endete nach oben in einer Kapillare, durch die die Luft über dem Wasserspiegel fortgepumpt werden konnte, und tauchte bis zum Anfang dieser Kapillare in das Calorimeterwasser ein. Die gasförmige Säure wurde durch ein fast bis zum Boden reichendes Rohr zugeführt. Die Lösung erfolgte, bis die Tension des Gases über der Oberfläche gleich dem Druck des einströmenden Gases war, der seinerseits wieder als Sättigungsdampfdruck an der kältesten Stelle der Gaszuleitung bestimmt war. Die Menge der zu lösenden Substanz war also von der Zimmertemperatur abhängig, die während jedes Versuches genau konstant gehalten und gelegentlich durch Heizung besonders erhöht wurde. Das Gas dampfte

von einem flüssigen Vorrat ab (der durch Abpumpen und Destillation gereinigt war) und ging, um vor der Lösung genau die Temperatur des Lösungswassers anzunehmen, durch eine lange Rohrleitung und eine Kugel, die sich in dem kräftig gerührten Wasser einer Thermostatenwanne befanden. In diese Thermostatenwanne war auch das eigentliche Calorimeter-DEWAR-Gefäss eingesetzt, das mit Wasser aus dieser Wanne gefüllt war und das Lösungsgefäss, das BECKMANN-Thermometer, die Heizwicklung zur elektrischen Eichung sowie eine Rührvorrichtung enthielt. Das Wasser in dem Calorimetergefäss war mit Paraffinöl bedeckt. Der Gasstrom wurde durch ein Glasventil abgesperrt, das ebenfalls in das Thermostatenwasser versenkt war. Vor dem Versuch hatte das Wasser der drei ineinanderstehenden Gefässe praktisch die gleiche Temperatur, die immer sehr wenig unterhalb der regulierten Zimmertemperatur lag. Die Lösung erfolgte stets so stürmisch, dass die ganze Glasapparatur zitterte. Die Bestimmung der gelösten Menge erfolgte durch Titration, und um das Lösungsgefäss abnehmbar zu machen war auf der kurzen Strecke, wo die kapillare Gaszuleitung über den Rand des Calorimeter-Dewars hinweg durch die Luft führte, ein Schliff angebracht.

Die Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure erfolgte nach der Methode von FEIGL und CHARGAFF[1]), die auf der Reduktion von Jodlösung durch Natriumazid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff beruht.

Die N_3H-Lösung wurde zunächst mit 0·1 norm. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator schwach übertitriert. Dann wurde eine 0·1 norm. Jodlösung zugegeben, der auf etwa 100 cm³ ein Gemisch von 0·5 cm³ Schwefelkohlenstoff mit 5 cm³ Aceton zugesetzt worden war, und zwar jeweils 3 cm³ Jodlösung mehr, als nach dem Befund der neutralisierenden Titration zur Oxydation des NaN_3 notwendig gewesen wäre. Nach kurzem Stehen trat Stickstoffentwickelung unter Reduktion von Jod ein. Nach $^1/_2$ Stunde wurde das zurückgebliebene Jod unter Zusatz von Natriumbicarbonat mit 0·1 norm. As_2O_3-Lösung zurücktitriert. Durch Probeanalysen war die Leistungsfähigkeit dieser Methode bestätigt worden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt. Die Temperaturerhöhungen (0·12° bis 0·54° entsprechend 45 bis 190 cal) wurden wieder durch graphische Extrapolation der Temperaturgänge ermittelt, die ein bis drei tausendstel Grad pro Minute betrugen. Das Einleiten der Säure dauerte stets 5 bis 6 Minuten. Danach wurde 25 Minuten lang der Gang beobachtet, der erst nach etwa 10 Minuten wieder konstant war. Die Schwankungen der Eichwerte in Tabelle 5 sind kein Mass für die Genauigkeit, da die Wassermenge im Lösungsgefäss nicht immer genau gleich war. In der letzten Spalte der Tabelle 4 ist die Abnahme der integralen Lösungswärme mit der Endkonzentration (bezogen auf 1 Mol gelöstes N_3H von

[1]) FEIGL, F. und CHARGAFF, E., Z. analyt. Ch. 74 (1928) 376.

Tabelle 4. Messungen der Lösungswärme.

Nr.	ΔT	mg NH_3	Normalität		kcal/Mol	
13	0·124	205·0	0·15	0·16	9·69	9·73
16	0·125	193·2	0·15		9·82	
12	0·140	214·5	0·16		9·61	
20	0·141	223·0	0·17		9·79	
18	0·269	452·3	0·34		9·46	
24	0·440	777·1	0·58		8·69	
25	0·541	904·0	0·68		8·48	

Tabelle 5. Calorimetereichungen.

Nr.	Volt	Amp.	Sek.	cal	cal red.	ΔT	cal/0·01°
12	8·03	0·2570	223·3	110·1	109·0	0·323	3·38
13	8·03	0·2570	207·2	102·2	101·2	0·272	3·72
16	8·02	0·2570	191·0	94·1	93·2	0·258	3·61
18	8·03	0·2575	200·0	98·8	97·8	0·265	3·69
20	8·00	0·2560	198·7	97·3	96·3	0·265	3·63
24	8·05	0·2580	225·4	111·9	110·8	0·312	3·55
25	8·02	0·2570	203·6	116·5	115·4	0·288	4·01

der Konzentration 0 bis zu der genannten Normalität) deutlich erkennbar.

Die gefundene Lösungswärme ist etwa halb so gross wie die der Halogenwasserstoffsäuren. Unter den Angaben BERTHELOTS über die Bildungswärme von N_3H aq fehlt eine genaue Mitteilung über die Konzentration der wässerigen Säure. Bezieht man die Bildungswärme auf die etwa 0·16 norm. Lösung, so beträgt sie $-61·2 \pm 0·6$ kcal, was so zu verstehen ist, dass die Vereinigung der Gase bei Zimmertemperatur und konstantem Volumen vorgenommen wird und die Verbindung bei der gleichen Temperatur von der Konzentration 0 bis zu dieser Konzentration in Wasser gelöst wird. Der von BERTHELOT angegebene Wert für N_3H aq ist auf jeden Fall bedeutend zu niedrig (−53·4 kcal).

IV. Dichte und thermische Ausdehnung der Flüssigkeit (F. MÜLLER-SKJOLD).

Die Bestimmung der Flüssigkeitsdichte musste durchgeführt werden, ohne die Flüssigkeit auf eine Waage zu transportieren. Es wurde deshalb ein mit Quecksilber kalibriertes, in 0·02 cm³ geteiltes Messrohr mit etwa 3 cm³ Flüssigkeit gefüllt und dieses dann an Stelle des Vorratsgefässes bei der Bestimmung der Lösungswärme gesetzt.

Nach dem Öffnen des entsprechenden Glasventiles verdampfte ein Teil der Flüssigkeit in das Lösungswasser hinein und wurde dort in der früher angegebenen Weise titriert, während man das Sinken des Flüssigkeitsmeniscus in dem Messrohr durch eine Scheibe aus nicht splitterndem Glas und durch eine Schutzbrille direkt ablas. Hierbei musste wieder die Zimmertemperatur genau konstant gehalten werden, und die zweite Ablesung konnte erst nach stundenlangem Warten erfolgen, weil bei dem hohen Dampfdruck der Flüssigkeit die in der Leitung vorhandene Substanzmenge gegenüber der geringen Flüssigkeitsmenge beträchtlich war und nur bei genauer Wiederherstellung der Temperaturverhältnisse bei der zweiten und bei der ersten Ablesung gleich sein konnte. Die Messergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Dichte der Flüssigkeit beträgt bei 18·6° 1·10.

Tabelle 6. Dichte der Flüssigkeit.

mg N_3H titriert	cm^3	Dichte	t^0
94·2	0·087	1·08	18·3
182·0	0·160	1·11	18·6
162·0	0·145	1·12	18·5
183·0	0·170	1·08	18·8

Die Kenntnis der Flüssigkeitsdichte erlaubt es, die Explosionswärme der Stickstoffwasserstoffsäure mit der Explosionswärme eines gleichen Volumens Nitroglycerin zu vergleichen. Während die Explosionswärmen bezogen auf 1 g Substanz bei beiden Stoffen fast genau gleich sind, nämlich 1480 cal bzw. 1470[1]) cal betragen, ändert sich das Verhältnis bei der Beziehung auf 1 cm^3 Substanz infolge der höheren Dichte des Nitroglycerins (1·60) stark zu dessen Gunsten, nämlich auf 1630 cal zu 2352 cal. Allerdings können bei der N_3H-Explosion durch Nachverbrennung des Wasserstoffes noch weitere 670 cal[2]) entstehen, während die Explosionsprodukte des Nitroglycerins überschüssigen Sauerstoff enthalten. Die verhältnismässig geringe Sprengwirkung der N_3H-Explosion legt die Vermutung nahe, dass die Detonationsgeschwindigkeit in diesem Sprengstoff von geringer Dichte nicht extrem gross ist.

Schliesslich wurde auch der Temperaturkoeffizient der Flüssigkeitsdichte bestimmt. Nachdem der tote Raum oberhalb des Flüssig-

[1]) Explosionswärme des Nitroglycerins bezogen auf dampfförmiges Wasser.
[2]) Bezogen auf dampfförmiges Wasser.

keitsspiegels so verkleinert war, dass der in ihm enthaltene Dampf mengenmässig keine Rolle mehr spielte, wurde der Stand des Flüssigkeitsmeniscus in dem kalibrierten Rohr direkt abgelesen, wenn die Flüssigkeit in ein Bad von 0° oder ein Bad von 21° eintauchte. In Tabelle 7 sind die Ablesungen, wie sie nach 1 bis 3 Stunden sich einstellten, zusammengestellt.

Tabelle 7. Ausdehnungskoeffizient.

Ablesungen	$t°$	Volumen der Flüssigkeit
1·575	21·0	
1·575	20·9	$v_{21°} = 0{\cdot}619$ cm³
1·575	20·1	
1·592	0·0	
1·592	0·0	$v_{0·0°} = 0{\cdot}602$ cm³
1·592	0·0	

Der Ausdehnungskoeffizient beträgt demnach 0·0013 zwischen 0° und + 21°; er ist ein wenig grösser als der von Benzol und Heptan in dem gleichen Gebiet (0·0012). Die Dichte der Säure bei $t°$ ist also in diesem Gebiet $d_1 = 1{\cdot}126/(1 + 0{\cdot}0013\, t)$.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Bücherschau.

v. Zeerleder, A., Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen. 2. Aufl. XII, 300 S. 204 Abb. im Text. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. Brosch. 12.60 RM., geb. 14.— RM.

Wenn von einem Buch schon 1 Jahr nach dem Erscheinen eine 2. Auflage notwendig ist, so belegt diese Tatsache aufs deutlichste, dass es einem wirklichen Bedürfnis entgegengekommen ist und den Beifall weiter Kreise gefunden hat. Die ZEERLEDERsche Darstellung rechtfertigt diesen Erfolg aber auch durchaus. Hier findet der Praktiker eine von einem ersten Fachmann der Praxis klar und verständlich geschriebene Behandlung dessen, was er vom Aluminium und seinen Legierungen wissen muss. Nirgends wird trockene Bücherweisheit verzapft; überall spürt man die lebendige und bei der Fülle des Stoffes auf das unbedingt Notwendige beschränkende Führung des erfahrenen Leichtmetalltechnologen.

Einleitend werden in zwei kurzen Kapiteln die Herstellung des Aluminiums und seine wichtigsten Zwei- und Dreistoffsysteme behandelt. Darauf folgt eine übersichtliche Darstellung der grossen Zahl technischer Aluminiumlegierungen, der Untersuchungsmethoden und wichtigsten Eigenschaften. In acht weiteren Kapiteln werden Ofenfragen, Wärmebehandlung und spanlose Formung, hieran anschliessend das Schweissen, Löten, Nieten und die spanabhebende Bearbeitung geschildert. Den Abschluss bilden die so wichtigen Verfahren des Oberflächenschutzes, Konstruktionsgesichtspunkte für den Leichtbau, Normen und Lieferformen. Eine wertvolle Ergänzung bildet die kapitelweise und zeitlich geordnete Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten und Patente.

Der bei vorzüglicher Ausstattung erstaunlich niedrige Preis dieses unerlässlichen Begleiters jedermanns, der mit der Verarbeitung von Aluminium in Berührung steht, sei schliesslich noch besonders hervorgehoben. *E. Schmid.*

Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Mit 24 Figuren und 35 Tabellen im Text. XII, 513 S. Brosch. 26.40 RM., geb. 28.— RM.

Der Umstand, dass die 2. Aufl. des FEIGLschen Buches bereits 3 Jahre nach der 1. erscheint, lässt erkennen, welches lebhafte Interesse diesem Werke entgegengebracht worden ist. Die neue Auflage stellt eine erheblich erweiterte Bearbeitung des Gegenstandes dar, mit welchem der Verfasser durch vieljährige, eindringliche ihm besonders liegende Beschäftigung verwachsen ist. An dem Charakter des Buches, dessen 1. Aufl. in Band **142**, 332 eingehend besprochen worden ist, hat sich nichts geändert. Es soll den Berufskollegen eine Vorstellung davon gegeben werden, was mit den Tüpfelreaktionen geleistet werden kann. Und es muss zugestanden werden, dass es dem um die Entwicklung des Gebietes verdienten Verfasser gelungen ist, ein vollendetes Bild von der vielseitigen und weitreichenden Anwendbarkeit der Tüpfelreaktionen zu geben.

Die Behandlung zerfällt in einen theoretischen und einen speziellen Teil. Von den in dem ersteren behandelten Kapiteln verdienen die über komplexchemische

Verbindungstypen, die Maskierung von Reaktionen und deren analytische Auswertung, die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit und deren analytische Auswertung, und über die spezifische Wirksamkeit von Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen besondere Hervorhebung. Im speziellen Teil werden zunächst einige allgemeine Fragen und die für Tüpfelreaktionen erforderlichen Behelfe, anschließend die Nachweise der verschiedenen Metalle und Säuren behandelt. An eine kurze Übersicht über die systematische Auffindung der Bestandteile von anorganischen Gemischen durch Tüpfelreaktionen schliesst sich die Verwendung der Tüpfelreaktionen in der organisch-qualitativen Analyse (dieses Kapitel ist ganz neu) und die Anwendung von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfungen, technische Proben und Mineraluntersuchungen. Eine tabellarische Übersicht über die bei Tüpfelreaktionen erreichbare Erfassungsgrenze bildet den Schluss des Werkes.

Der Leser findet über die erwähnten Fragestellungen nicht nur für die Durchführung der Reaktionen aufschlussreiche und gründliche Anweisungen; das Buch bietet vielmehr auch wertvolle Anregungen für weitere Forschungsarbeit, da in vielen Fällen die Einzelheiten der Vorgänge noch nicht völlig geklärt sind.

Das Feiglsche Buch kann daher mit gutem Gewissen als Nachschlagewerk aufs wärmste empfohlen werden; es sollte in jedem Unterrichtslaboratorium vorhanden sein. Der Ref. möchte jedoch in diesem Zusammenhange hervorheben, dass die Tüpfelanalyse nicht als eine Arbeitsweise betrachtet werden darf, die Mängel in der Beherrschung der allgemeinen chemischen Arbeitstechnik oder der in Betracht kommenden chemischen Vorgänge ausgleichen könnte. Darin besteht der unbestreitbare Wert der Tüpfelreaktionen nicht. Wer nicht sauber, einwandfrei und mit Verständnis zu arbeiten versteht, wird auch trotz der auffälligen und (bei einwandfreier Durchführung) charakteristischen Erscheinungen zu Fehlentscheidungen kommen können. — Diese Auffassung steht übrigens nicht nur nicht in Widerspruch, sondern sie deckt sich mit dem Standpunkt des Verfassers, der sich in der peinlichen Beschreibung der Einzelheiten über die Ausführung der einzelnen Reaktionen dokumentiert. *W. Böttger.*

Schwarz, H., Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung. Wien und Leipzig: Emil Haim & Comp. 52 Abb. und 31 Tabellen, XI, 286 S.

Das Besondere an diesem Buche ist, dass es von einem Kliniker verfasst ist, dem allerdings eine durch 15jährige Arbeit an theoretischen und klinischen Instituten erworbene Erfahrung zur Seite steht. Der speziellen Gasanalyse, die fast 180 Seiten umfasst, geht ein Abschnitt (von 30 Seiten Umfang) über allgemeine Grundsätze für Gasuntersuchung voraus: die speziellen Anwendungen sind im IV. Abschnitt auf 63 Seiten behandelt. Bei diesen musste mit Rücksicht auf den Umfang eine Beschränkung der Behandlung stattfinden. Die auf physikalisch-chemische Probleme sich beziehenden Anwendungen sind ausser Betracht geblieben und bei den physiologisch-klinischen Anwendungen hat sich der Verfasser auf die für die Stoffwechselmethodik und die Kreislaufforschung wichtigen Fragen beschränkt.

Unter den speziellen Methoden nehmen die manometrischen Bestimmungsmethoden und unter diesen im besonderen die wichtigen Methoden von D. van Slyke und I. M. Neill einen erheblichen Umfang ein. Von den chemischen An-

wendungen sind die qualitativen Nachweise kleiner Mengen der wichtigsten Elemente und Verbindungen und die Absorptionsmittel für die häufigsten Fälle behandelt. Die physiologisch-klinischen Anwendungen beziehen sich auf die Untersuchung des Gesamtstoffwechsels und die hämodynamischen Prüfungen und Beobachtungen von Gasaustausch in den Lungen und Geweben. Dieser Abschnitt, dem wohl noch am stärksten in der Entwicklung begriffenen, ist mit vielen Literaturhinweisen durchsetzt, unter denen auch der Name des Verfassers mehrfach wiederkehrt.

Der Ref. hat bei der Durchsicht des Buches die Überzeugung gewonnen, dass es sich um eine sehr sorgfältige Bearbeitung des Themas handelt. Nur auf S. 218 ist ihm ein kleiner Mangel in der Bezeichnung von Chromchlorid (statt Chromochlorid) und Titanchlorid (statt Titanochlorid) aufgefallen. — Der gewählte Titel: „Mikrogasanalyse" findet wohl hauptsächlich dadurch seine Rechtfertigung, dass viele Anwendungen mit kleinen Mengen durchgeführt werden.

Das Buch, das sich an Mediziner, Biologen und Chemiker wendet, wird vielen, die sich die Mühe nehmen, sich in dasselbe zu vertiefen, die erwartete Belehrung und Anregungen für die Vervollkommnung der Hilfsmittel zur Beantwortung der darin behandelten Fragestellungen bieten. *W. Böttger.*

Haas, A., Die Umwandlungen der chemischen Elemente. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter 1935. 118 S. 31 Abb. im Text. 4.30 RM., geb. 5.— RM.

Das Buch bringt fünf an der Universität Wien gehaltene Vorträge über Kernphysik: 1. Die Materialisation des Lichtes, 2. Die Grundstoffarten, 3. Die Mittel der Atomzertrümmerung, 4. Die Ergebnisse der Atomzertrümmerung, 5. Die künstliche Radioaktivität.

Der durch zahlreiche einführende und gemeinverständliche Darstellungen physikalischer Probleme bekannte Verfasser gibt hier eine Zusammenfassung der Entwicklung und Ergebnisse der Kernphysik. Theorie und Experiment kommen in gleicher Weise zu Wort. Die Vollständigkeit, die der Verfasser anstrebt, mag man daraus erkennen, dass er beispielsweise einerseits eine Beschreibung der Lawrenceschen Apparatur zur Protonenbeschleunigung bringt, andererseits einen kurzen Streifzug durch die Diracsche Theorie des Elektrons nicht scheut. Der Referent hat den Eindruck, dass dabei nicht ganz den Schwierigkeiten entgangen wird, die sich für ein Buch erheben, das sich an einen fernerstehenden Leserkreis wendet, aber auch auf den Fachmann offenbar nicht verzichten will. *K. Wirtz.*

Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 41. bis 45. Aufl. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935. 8°. 212 S. Geb. 6.80 RM.

Die vorliegende neue Auflage der altbekannten und in vier Jahrzehnten bewährten Rechentafeln zeigt wieder die Spuren gewissenhafter Durcharbeitung unter Zugrundelegung des neuesten Standes der Atomgewichtswerte. Der Herausgeber hat bei der Aufnahme neuen Materials und neuer Tabellen sorgfältig darauf gesehen, nur wirklich für die Praxis des Chemikers Wichtiges zu berücksichtigen und dadurch von vornherein dafür gesorgt, dass Handlichkeit und übersichtliche Anordnung und somit der Gebrauchswert trotz der beträchtlichen Vermehrung des Inhaltes in vollem Umfang erhalten blieb. *K. H. Geib.*

Schuster, F., Stadtgasentgiftung. Leipzig: S. Hirzel 1935. 167 S. Geb. 8.80 RM.

Der Verfasser, der die Stadtgasentgiftungsanlage in Hameln, die erste in Deutschland, aufgebaut und in Betrieb gesetzt hat, gibt in seinem Buch eine ausgezeichnete und klare Darstellung des nicht nur die Fachwelt, sondern besonders auch des in den letzten Jahren die Öffentlichkeit bewegenden Gebietes der Herstellung giftfreien Gases. Den verschiedenen Möglichkeiten der Kohlenoxydentfernung als der Grundlage der Gasentgiftung wird der weitaus grösste Raum des Buches gewidmet. Es werden hier dem Fachmann auch die praktischen Aussichten der einzelnen Verfahren gezeigt. Zunächst werden die physikalische und physikochemische Kohlenoxydabscheidung besprochen, nämlich die mechanische Abtrennung durch Diffusion und durch Schleuderkraft, die stufenweise Verflüssigung und das Auswaschen mit Kupfersalzlösungen und -suspensionen. Es folgt die Kohlenoxydentfernung durch chemische Umwandlung, die auf dem Generatorgasgleichgewicht, der auswählenden Oxydation mit elementarem oder gebundenem Sauerstoff, der Umwandlung mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxyd, der Umsetzung mit Wasserstoff zu Methan und der Absorption an Alkali unter Formiatbildung beruhen. Näher eingegangen wird auf die Gleichgewichtsreaktionen, wie sie im Generatorgas-, im Wassergas- und im Methangleichgewicht vorliegen und auf die Katalyse dieser Reaktionen. Ein besonderes Kapitel ist dem die Katalyse störenden Gasschwefel und seiner Entfernung gewidmet. Nach der Besprechung jeden Verfahrens folgt eine Patentübersicht, die besonders dem, der die einzelnen Gebiete näher kennenlernen will, sehr willkommen sein wird. Auch erleichtern das tiefere Studium die vielen angegebenen Literaturstellen, die in einem Schrifttums- und Namensverzeichnis zusammengefasst sind. Im Anschluss an die einzelnen Verfahren und ihre technischen Möglichkeiten wird die Praxis der Stadtgasentgiftung behandelt. Nach geschichtlichen Betrachtungen bringt der Verfasser die Methoden zur Herstellung von ungiftigem Stadtgas, bei dem Mischgas, heizwertarme oder heizwertreiche Gase als Ausgangsgase Anwendung finden, um dann zum Schluss als praktisches Beispiel die Anlage in Hameln, die von der Gesellschaft für Gasentgiftung errichtet wurde, zu beschreiben. Das Buch, das in kurzer und übersichtlicher Form das Problem der Gasentgiftung schildert, kann allen, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, zum Studium nur bestens empfohlen werden, besonders dann, wenn sie auch über die kritische Beurteilung der verschiedenen Verfahren durch einen Fachmann etwas erfahren wollen. *Winzer.*

Kühl, H., Dissoziation von Verbrennungsgasen und ihr Einfluss auf den Wirkungsgrad von Vergasermaschinen. (VDI-Forschungsheft 373). Berlin: VDI-Verlag 1935. 18 S. 10 Tafeln. Brosch. 5.— RM.

Der Verfasser berechnet den thermischen Wirkungsgrad von Vergasermaschinen für verschiedene Benzin—Luft-Gemische bei verschiedenen Verdichtungsverhältnissen, Frischgastemperaturen und -drucken und findet, dass die Dissoziation der Verbrennungsgase den Wirkungsgrad maximal um etwa 6% herabdrückt. Für den Physikochemiker ist von besonderem Interesse, dass der Verfasser sich die Unterlagen seiner Rechnung, die spezifischen Wärmen der Verbrennungsgase und die Gleichgewichtskonstanten der in ihnen stattfindenden Dissoziationsprozesse, nicht durch Auswahl aus den vorliegenden Messdaten beschafft hat, sondern durch statistische Berechnung aus den spektroskopischen Daten (entnommen dem 2. Erg.-Bd.

des LANDOLT-BÖRNSTEIN und neueren Arbeiten). Es ist erfreulich, dass auch auf dem Felde des Ingenieurs die Erkenntnis durchdringt, dass dieser Weg in den Fällen, in denen die betreffenden Moleküle spektroskopisch gut bekannt sind, der richtige ist. (Schon SCHÜLE hatte in seinem Lehrbuch der Technischen Thermodynamik, Bd. I, 1 (1930) die theoretischen Werte der spezifischen Wärmen der Gase zur Korrektur älterer Energie- und Entropiekurven benutzt.)

Der Verfasser bringt alle erforderlichen thermodynamischen Daten bis herauf zu 3000° abs. in ausführlichen Tabellen. Das praktische Verfahren zur Berechnung des Gleichgewichtes — an dem sechs ineinandergreifende Reaktionen teilnehmen — wird in instruktiver Weise auseinandergesetzt; die Bedeutung der verschiedenen Einzelreaktionen für den Gesamteffekt wird der Anschauung nahegebracht; die endgültigen $U-T$- und $U-S$-Diagramme sind ausgezeichnet dem Zweck einer Erfassung der Dissoziation angepasst. *K. Wohl.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 4: Stickstoff, Lief. 1. 43.— RM. Systemnummer 8: Jod, Lief. 2. 68.50 RM. Systemnummer 35: Aluminium, Teil A, Lief. 1 und 2. 69.— RM. Systemnummer 35: Aluminium, Teil B, Lief. 2. 49.— RM. Systemnummer 53: Molybdän. 64.— RM. Systemnummer 59: Eisen, Teil A, Lief. 5. 50.— RM.

Die hier aufgeführten Hefte sind im Laufe der letzten 2 Jahre ausgegeben worden. Was bis Ende 1933 vorlag, ist an dieser Stelle in mehreren Berichten (zuletzt (A) **167**, 460) besprochen worden.

Der Teil Jod ist nun abgeschlossen. Molybdän umfasst nur ein Heft; von dem grösseren Umfang beanspruchenden Stickstoff liegt der Anfang vor, welcher noch nichts über Verbindungen mit anderen Elementen enthält, und die beiden grossen Kapitel Aluminium und Eisen sind schon weit vorgeschritten. Aluminium Teil B, Lief. 2 behandelt die Verbindungen mit Silicium, Phosphorelementen und Metallen bis zum Eisen. Im Eisenheft A 5 finden sich Grundlagen der Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen, Giesserei, Legierungen und Nachträge zu früher erschienenen Heften.

Hinsichtlich der Durchführung ist dem früher hier geäusserten und wohl mit dem der gesamten Fachwelt übereinstimmenden Urteil nichts hinzuzufügen; alle neuen Hefte zeigen die gleiche gründliche und gewissenhafte Behandlung des enormen Materiales wie die früheren. Auch die Korrektur ist wieder sehr sorgfältig gelesen worden; dem Berichterstatter sind in den 7 Heften bis jetzt nur 3, sachlich bedeutungslose, Druckfehler aufgefallen. In materieller Hinsicht bietet sich nur selten Anlass zu Bemerkungen. Eine davon sei hier erwähnt.

Für die Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Stickstoff in Wasser finden sich zwar die Angaben für hohe Drucke, bei denen das Gesetz von HENRY nicht mehr gilt, es fehlen aber die Ergebnisse von MOLES (1911) mit Drucken von 1 Atm. abwärts. Weiterhin heisst es bei der Löslichkeit des Stickstoffes in Glycerin—Wasser-Gemischen: „Zur Erörterung des Auftretens eines Löslichkeitsminimums bei etwa 80% Glyceringehalt der Lösung — vgl. v. HAMMEL (loc. cit.), C. MÜLLER (loc. cit.) — reicht das Beobachtungsmaterial der oben angeführten Arbeiten nach Umfang und Genauigkeit nicht aus." Die Existenz dieses Minimums hat zwar C. MÜLLER (1913) behauptet, während MOLES (1911) davon keine Andeutung gefunden hatte,

nachdem aber v. HAMMEL (1915) im selben Laboratorium wie MÜLLER dessen Messungen wiederholt und die von MÜLLER begangenen Fehler aufgefunden hatte, existiert jenes Minimum nicht mehr und das Beobachtungsmaterial reicht nach Umfang und Genauigkeit sehr wohl aus. *Drucker.*

Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft, einschliesslich Naturphilosophie und Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin. Herausgegeben von A. Benninghoff, K. Beurlen, K. Hildebrandt, und K. L. Wolf (Kiel). Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn. Bezugspreis für den Jahrgang von 12 Heften: 20.— RM.

Warum eine neue naturwissenschaftliche Zeitschrift? So wird mancher beim Erscheinen des ersten Heftes im April 1935 gefragt haben. In der Tat, — wenn es sich nur darum handelte, ein Sammelorgan der verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen zu schaffen — so wäre eine Skepsis bezüglich seiner Notwendigkeit durchaus angebracht. Aber nicht um eine Vermehrung der in genügender Anzahl vorhandenen allgemein-naturwissenschaftlichen Zeitschriften handelt es sich hier, sondern um ein Unternehmen ganz bestimmter und neuer Zielsetzung. Die Aufgaben sind vielfältig, aber derselben Idee untergeordnet. Das Bestreben, die Zusammenhänge der Einzelwissenschaften wieder mehr zur Geltung zu bringen, wird jeder Wissenschaftler begrüssen. Die Gefahren, die mit der Propagierung „ganzheitlicher Betrachtung", „intuitiver Wissenschaft" usw. verbunden sind und die z. B. durch die schlagwortartige Verwendung derartiger Formulierungen durch Unberufene gekennzeichnet sind, wird den Herausgebern nur zu gut bekannt sein, und sie werden ihr zu begegnen wissen. Selbstverständlich wird nicht daran gedacht, die Notwendigkeit der Spezialforschung als Mittel zum Zweck zu leugnen, sie soll aber mehr als bisher in einen weiteren Rahmen eingespannt werden.

Eine viel grössere, aber auch ungleich schwierigere Aufgabe hat sich die Zeitschrift mit ihrer Absicht gesetzt, die verständnislos nebeneinander hergehenden Vertreter der Naturwissenschaft und der Philosophie, die beide ja letzten Endes dem gleichen Problem nachgehen, einander näherzubringen. Es wird allerdings viel guten Willens auf beiden Seiten bedürfen, eine fruchtbare Verständigung herbeizuführen. Gleich in dem ersten Aufsatz der ersten Nummer hat K. HILDEBRANDT in seinem Angriff gegen den naturphilosophischen Positivismus nicht nur Kritik geübt, sondern zugleich versucht, eine solche Basis der Verständigung zwischen Geistes- und Naturwissenschaftler zu schaffen. Man darf auf das Echo auf Seiten der Physiker gespannt sein.

Dass die Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin nicht als chronologische Materialanhäufung, sondern als lebendige Vergegenwärtigung der Vergangenheit gepflegt werden soll, versteht sich bei der ganzen Anlage der Zeitschrift von selbst. In ihrem Aufsatz „Zur Geschichte der Naturanschauung in Deutschland I" heben K. L. WOLF und R. RAMSAUER in scharfer Trennung die den Deutschen eigentümliche lebendige Naturauffassung, die etwa durch die Linie Friedrich II. von Staufen, Nicolaus v. Cues, Paracelsus, Kepler, Goethe gekennzeichnet ist, von jenen anderen ab, welche Vernunft und Erfahrung in überbetonter Weise als Werkzeug benutzt.

Aufsätze betont programmatischen Charakters wechseln mit solchen neutralerer Färbung. Zu letzteren gehören naturgemäss auch diejenigen, welche den

Chemiker fachlich interessieren. Unter diesen seien von den bisher erschienenen erwähnt: H. G. Grimm: Über eine rationelle Systematik der chemischen Verbindungen; Th. Bersin und H. Köster: Die Einwirkung von Aktivatoren, Hemmungskörpern und Destruktoren auf Urease; H. Siebke: Männliches Sexualhormon im weiblichen Körper; ferner kleinere Mitteilungen über die Struktur der Betaine, die Messung von Quadrupolmomenten u. a. Angekündigt sind unter anderen Arbeiten über die Theorie des osmotischen Druckes, über die Permeabilität von Membranen, über Form und Formel in der organischen Chemie.

Die Zeitschrift bringt ausser Originalaufsätzen die sogenannten „Kleinen Mitteilungen" und Buchbesprechungen. Auch die Besprechungen werden, schon durch die Auswahl der zu besprechenden Bücher, der Gesamtaufgabe dienstbar gemacht.

Wie jeder Naturwissenschaftler wird sich auch der Chemiker mit diesem Versuch, der Wissenschaft einen neuen Inhalt zu geben, auseinanderzusetzen haben. Man muss hoffen, dass möglichst viele bereit sind, sei es als Leser, sei es als Mitarbeiter, an der Gestaltung einer lebensvollen deutschen Wissenschaft mitzuwirken. *H. Wattenberg.*

Debye, P., Kernphysik. Leipzig: S. Hirzel 1935. 34 S. Mit 7 Textabbildungen. 1.60 RM.

Die vorliegende Schrift gibt einen Überblick über die Entwicklung der Atomtheorie von der Aufstellung des Rutherford-Bohrschen Atommodells bis zu den modernen Ergebnissen der künstlichen Radioaktivität. In überaus klarer Form werden alle wesentlichen Tatsachen dargestellt und trotz des knappen Raumes mit wertvollen Tabellen und charakteristischen Wilson-Aufnahmen belegt.

Jeder an dem Gebiet interessierte Physiker oder Chemiker wird das kleine Büchlein mit Nutzen und Freude lesen. *Lise Meitner.*

Rüchardt, E., Neuzeitliche Kernphysik und künstliche Umwandlung der Elemente. (Schriftenreihe „Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte", 7. Jahrg., Heft 3.) Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1935. 34 S. 20 Abb. im Text. Brosch. 0.90 RM.

Die leichtverständlich geschriebene Schrift vermittelt einen guten Einblick in die wesentlichen Ergebnisse der modernen Kernphysik. *K. Wirtz.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.